



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**ESTUDO COMPARATIVO DE METODOLOGIAS DE
ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO POR FRESTAS NAS
LIGAS DE AÇO INOX AISI 430 E AISI 304**

CLAUDIA WAGENFÜHR TRIDAPALLI

FLORIANÓPOLIS

2011

Claudia Wagenführ Tridapalli

**ESTUDO COMPARATIVO DE METODOLOGIAS DE
ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO POR FRESTAS NAS
LIGAS DE AÇO INOX AISI 430 E AISI 304**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis

2011

Claudia Wagenführ Tridapalli

**ESTUDO COMPARATIVO DE METODOLOGIAS DE
ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO POR FRESTAS NAS
LIGAS DE AÇO INOX AISI 430 E AISI 304**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, x de xxxxx de 2011.

Prof.. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella,
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Michelângelo Durazzo
Universidade de São Paulo

Prof., Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
Universidade Federal de Santa Catarina

“O segredo do sucesso é não ter medo de fracassar.”

Autor desconhecido

AGRADECIMENTOS

Agradeço à família, ao meu namorado e amigos.

Agradeço também ao professor Riella pelas orientações e apoio para a finalização deste trabalho.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	25
1.1.	OBJETIVO.....	49
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1.	CORROSÃO.....	49
2.1.1.	Potencial de Eletrodo.....	51
2.1.2.	Reações Eletroquímicas.....	52
2.1.3.	Corrente de corrosão.....	55
2.1.4.	Potencial de corrosão.....	56
2.2.	PASSIVAÇÃO.....	57
2.2.1.	Filme Passivo.....	59
2.3.	AÇO INOX.....	63
2.3.1.	Classificação do Aço Inox.....	65
2.3.2.	Corrosão no Aço Inox.....	66
2.3.2.1.	Corrosão por Frestas.....	69
2.4.	ENSAIOS ACELERADOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO.....	72
2.4.1.	Ensaio de Névoa Salina.....	73
2.4.2.	Ensaio Cíclicos.....	74
2.4.3.	Ensaio por Imersão.....	75
2.4.4.	Etapas para ensaios de corrosão.....	76
2.4.5.	Caracterização Corrosão.....	77
2.4.5.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
2.4.5.2.	Energy Dispersive System (EDS).....	58
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	61
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1.	RESULTADOS ANÁLISE VISUAL.....	67
4.1.1.	Ensaio Cíclico	67

4.1.2.	Ensaio por Imersão.....	72
4.1.2.1.	Resultado Parcial Ensaio Imersão.....	72
4.1.2.2.	Resultado Final Ensaio Imersão.....	74
4.1.3.	Ensaio de Névoa Salina.....	80
4.2.	RESULTADOS PERDA DE MASSA	86
4.2.1.	Perda de Massa Teste Cíclico.....	86
4.2.2.	Perda de Massa Teste por Imersão	87
4.2.3.	Perda de Massa Teste Névoa Salina.....	89
4.2.4.	Comparação entre Metodologias de Ensaio	91
3.3.	RESULTADOS MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	93
4.3.1.	Caracterização Amostras Ensaio Névoa Salina..	93
4.3.2.	Caracterização Amostras Ensaio Cíclico	98
5.	CONCLUSÕES.....	105
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	109
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fatores afetando a escolha de um material. [2]	25
Figura 2. Esquema ilustrativo da pilha de Daniell. [59]	33
Figura 3. Taxa de corrosão de um metal ativo. [27]	38
Figura 4. Taxa de corrosão de um metal passível. [27]	38
Figura 5. Modelo de película passiva e repassivação. [53].....	40
Figura 6. Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto.[53].	41
Figura 7. Criação de lacunas no filme em meios com ânions agressivos. [25].....	42
Figura 8. Criação de lacunas no filme em meios redutores. [25]	43
Figura 9. Processo de passivação do Aço Inox [19]	44
Figura 10. Efeito do teor de cromo na resistência à corrosão de ligas Fe-Cr. [53]	45
Figura 11 Pites [61]	47
Figura 12. Frestas	48
Figura 13. Tensão [60].....	48
Figura 14. Galvânica [62].....	48
Figura 15. Intergranular [63]	48
Figura 16. Íons no interior da fresta no início do processo de corrosão. [2].....	50
Figura 17. Íons no interior da fresta após longo tempo de processo de corrosão. [2]	51
Figura 18. Modelo esquemático da preparação das amostras..	62
Figura 19. Vista frontal e lateral das amostras preparadas para teste.	63
Figura 20. Amostra imersa em solução de cloreto férrico.	64
Figura 21. Amostra 1 aço 430 sem verniz após ensaio cíclico.	67
Figura 22. Amostra 2 aço 430 sem verniz após ensaio cíclico.	68
Figura 23. Amostra 1 aço 430 com verniz após ensaio cíclico.	68
Figura 24. Amostra 2 aço 430 com verniz após ensaio cíclico.	69
Figura 25. Face traseira amostra 1 430 com verniz após ensaio cíclico.	70
Figura 26. Amostra 1 aço 304 após ensaio cíclico.	71
Figura 27. Amostra 2 aço 304 após ensaio cíclico.	71
Figura 28. Aço 304 em teste de imersão após 24h.	72

Figura 29. Aço 430 com verniz em teste de imersão após 24h.....	073
Figura 30. Aço 430 sem verniz em teste de imersão após 24h.	73
Figura 31. Amostra 1 aço 430 sem verniz após 60h de imersão.	74
Figura 32. Amostra 2 aço 430 sem verniz após 60h de imersão.	75
Figura 33. Corrosão no aço 430 sem verniz após a limpeza da amostra.....	76
Figura 34. Amostra 1 do aço 430 com verniz após 60h de imersão.....	76
Figura 35. Amostra 2 do aço 430 com verniz após 60h de imersão.....	77
Figura 36. Amostra do aço 430 com verniz ilustrando a severidade da corrosão localizada.....	78
Figura 37. Amostras do aço 304 após 60h de imersão.	79
Figura 38. Amostras do aço 304 após 60h de imersão.	79
Figura 39. Amostra de aço inox 304 do teste de imersão após a limpeza.....	80
Figura 40. Amostras aço 430 sem verniz após 240h de névoa salina.	81
Figura 41. Amostras aço 430 sem verniz após 240h de névoa salina.	81
Figura 42. Amostra 1 aço 430 com verniz após 240h de névoa salina.	82
Figura 43. Amostra 2 aço 430 com verniz após 240h de névoa salina.	83
Figura 44. Face traseira da amostra de aço 430 com verniz, onde não havia presença de verniz, após o teste de névoa salina.	84
Figura 45. Amostra 1 aço 304 após 240h de névoa salina.....	85
Figura 46. Amostra 2 aço 304 após 240h de névoa salina.....	85
Figura 47. Gráfico perda de massa no ensaio cíclico.	87
Figura 48. Gráfico perda de massa no ensaio por imersão.	88
Figura 49. Gráfico % perda de massa no ensaio de névoa salina.....	90
Figura 50. Gráfico perda de massa aço 430 sem verniz nas três metodologias avaliadas.	91

Figura 51. Gráfico perda de massa aço 430 sem verniz nas três metodologias avaliadas.....	92
Figura 52. Gráfico perda de massa aço 304 nas três metodologias avaliadas.....	92
Figura 53. Foto região amostra 1 caracterizada via MEV Após ensaio de névoa salina.	94
Figura 54. Foto região amostra 2 caracterizada via MEV após ensaio de névoa salina.	94
Figura 55. Imagem MEV aço AISI430 com verniz amostra 1 após ensaio de névoa salina.	95
Figura 56. Imagem MEV aço AISI430 com verniz amostra 2 após ensaio de névoa salina.	95
Figura 57. Caracterização elementos químicos presente no aço AISI430 com verniz amostra 1 após ensaio de névoa salina.....	97
Figura 58. Caracterização elementos químicos presente no aço AISI430 com verniz amostra 2 após ensaio de névoa salina.....	98
Figura 59. Região amostra 1 caracterizada via MEV após ensaio cíclico.	99
Figura 60. Região amostra 2 caracterizada via MEV Após ensaio cíclico.....	99
Figura 61. Imagem MEV aço AISI430 com verniz amostra 1 após ensaio cíclico.	100
Figura 62. Imagem MEV aço AISI430 com verniz amostra 2 após ensaio cíclico, região 1.	100
Figura 63. Caracterização elementos químicos presente no aço AISI430 com verniz amostras 1 após ensaio cíclico.	102
Figura 64. Caracterização elementos químicos presente no aço AISI430 com verniz amostras 2, na região com verniz intacto, após ensaio cíclico.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Principais formas de corrosão em metais passiváveis.....	047
Tabela 02. Composição química aço AISI 304 e AISI 430.....	61
Tabela 03. Espessura das chapas de aço avaliadas.....	61
Tabela 04. Perda de massa ensaio cíclico.....	86
Tabela 05. Perda de massa ensaio por imersão.....	88
Tabela 06. Perda de massa ensaio de névoa salina.....	89
Tabela 07. Quantificação elementos via MEV amostra 1 névoa salina.....	97
Tabela 08. Quantificação elementos via MEV amostra 2 névoa salina.....	98
Tabela 09. Quantificação elementos via MEV amostra 1 ensaio cíclico.....	102
Tabela 10. Quantificação elementos via MEV amostra 2 ensaio cíclico região com verniz nitacto.....	103

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Q – carga elétrica [C]

n – número de elétrons

n_i – número de moles [mol]

F – constante de Faraday [96500 C mol⁻¹]

I – corrente elétrica [A]

v – velocidade de reação [mol/s]

a – ânodo (subscrito)

c – cátodo (subscrito)

e - elétrons

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Energy Dispersive System

ABS – Acrilonitrila Butadieno Estireno

RESUMO

O aço inox é um material utilizado em diversas aplicações quando há necessidade de uma resistência elevada à corrosão. A presença de Cromo em sua composição fornece ao metal uma propriedade de auto-proteção, quando este elemento reage com o oxigênio formando uma camada protetora. Entretanto sob certas condições o aço inox se torna suscetível à corrosão, principalmente em ambientes contendo certos íons agressivos, como o cloreto, o qual consegue penetrar na camada protetora do material. Existem diferentes ligas de aço inox, cada qual com propriedades e fins específicos, portanto uma avaliação preliminar é essencial ao se especificar a liga mais apropriada para determinado projeto. Da mesma forma existem diferentes formas de avaliar a resistência à corrosão sendo que dependendo da metodologia utilizada pode levar a conclusões distintas. Neste trabalho foram avaliados e discutidos três ensaios acelerados de corrosão: névoa salina, ensaio cíclico e por imersão, juntamente com a avaliação da resistência de duas ligas diferentes, AISI304 e AISI430, além de avaliar o efeito na corrosão da adição de um verniz como acabamento superficial na superfície do metal. Para caracterização das formas de corrosão na análise dos resultados foram utilizadas análise visual, perda de massa e caracterização da morfologia do ataque via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

ABSTRACT

Stainless Steel is a material used in several applications when there is a need to have a high corrosion resistance. The presence of chromium in the alloy gives the metal a self protection property, when this element reacts with oxygen forming a protective layers on the surface. However under certain conditions stainless steel is susceptible to corrosion, especially in ambient containing aggressive ions like chlorine that can penetrate through the material's protective layer. There are different stainless steel alloys, each one with specific properties and applications, with that it is essential a preliminary analysis when specifying a material for a specific project. In the same way there are different forms of evaluating corrosion and depending of the one being used it can lead to different conclusions. In this work it was evaluated and discussed three different types of corrosion tests: salt spray, cyclic tests and immersion, together with the evaluation of the corrosion resistance of two different alloys, AISI304 e AISI430. It was also evaluated the influence in the corrosion of adding a coating on the metal's surface. For the characterization of the corrosion on the results analysis it was used visual evaluation of the samples, mass loss and morphology characterization through Scanning Electron Microscope (SEM).

1. INTRODUÇÃO

Para seleção do material adequado a uma determinada aplicação é necessário levar em conta uma série de fatores conforme ilustrado na Figura 1. [2]

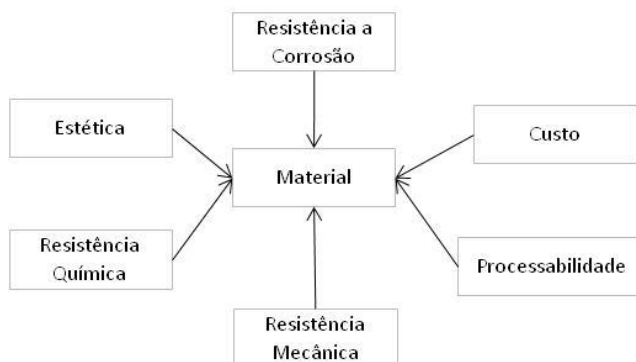


Figura 1. Fatores afetando a escolha de um material. [2]

Dependendo da aplicação um dos fatores mencionados poderá ter um peso maior, como por exemplo, peças não visíveis, onde a corrosão não afetaria também sua funcionalidade, a processabilidade pode ter maior importância. Casos onde a corrosão pode afetar a função final da peça esta terá um maior peso na seleção do material.

A escolha ideal deve apresentar um balanço entre os principais fatores devendo atender todas as necessidades funcionais da utilização final.

O aço inoxidável é um material muito utilizado para aplicações onde a estética e a resistência a corrosão possuem alto grau de importância. Segundo um estudo da Steel and Metals Market Research, consultoria austríaca especializada na análise do mercado de aço e metais, a demanda mundial do aço inoxidável deverá alcançar cerca de 40 milhões de toneladas até o ano de 2020, das quais cerca de 2% (800 mil toneladas) se destinarão à indústria de óleo e gás. [14]

Estatisticamente, o consumo nacional de produtos da cadeia de aço inox aumenta duas vezes mais que o PIB Brasileiro. Sempre relacionado aos bens de consumo duráveis, tais como linha branca,

automóveis, baixelas, artigos domésticos, entre outros, o aço inox, mais do que nunca, está presente no cotidiano de pessoas, no mundo todo. [22]

Resistente, durável e 100% reciclável, é essencial na produção de uma gama de produtos, cujo consumo vem crescendo, principalmente em função do aumento do poder de compra do consumidor. Mas além desse crescimento, a cadeia do aço inox vem conquistando partes cada vez mais significativas na construção civil e arquitetura, óleo e gás e agronegócio. [22]

Em eletrônicos este material é utilizado em abundância, pois passa ao consumidor um aspecto de luxo e alta durabilidade. Entretanto em determinados ambientes e situações o aço inox pode apresentar falhas relacionadas à corrosão causando insatisfações aos consumidores.

Outro fator importante de ser avaliado na seleção dos materiais é o custo envolvido, que é fundamental em praticamente todos os cenários. Atualmente o mercado vem se apresentando cada vez mais competitivo e obriga as empresas a investirem alto em ações de redução de custo. Estas ações hoje possuem grande importância sendo fundamentais para um bom resultado de uma empresa garantindo a manutenção de sua competitividade no mercado. No entanto projetos de redução de custo devem estar continuamente ligados com os requisitos de qualidade do produto que devem ser respeitados e mantidos.

Qualquer alteração realizada, seja por custo ou qualidade, deve ser muito bem avaliada com sua eficácia comprovada. Para alterações envolvendo materiais metálicos a corrosão é um dos principais critérios a serem avaliados.

Entretanto medir corrosão ainda é uma tarefa bastante complicada. Existem muitos fatores e ruídos envolvidos no processo de corrosão e a simulação de todos eles é bastante complexa. Somando a isso à rotina e velocidade das ações dentro de uma empresa, cada vez mais são exigidos avaliações e resultados rápidos, no entanto os testes mais precisos para corrosão são muito morosos. Para tanto existem metodologias de testes acelerados de corrosão, cada um com suas particularidades e limitações.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar diferentes metodologias de ensaios acelerados para simular o comportamento do aço inox frente à corrosão por frestas. Para tanto foram avaliados ensaio de névoa salina, ensaio cíclico e por imersão.

Objetivos específicos:

- Avaliar comparativamente a resistência à corrosão de duas ligas de aço inox: AISI 430 (liga ferrítica) e AISI 304 (liga austenítica);
- Estudar a influência na corrosão do material com a adição de um verniz para acabamento superficial;
- Analisar os resultados caracterizando a corrosão utilizando avaliação visual, perda de massa e MEV, identificando diferenças entre as metodologias.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CORROSÃO

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. [3]

Todavia, existem processos corrosivos que são benéficos e de grande importância industrial, como a oxidação de aços inoxidáveis, com formação de película protetora de óxido de cromo, Cr_2O_3 , a anodização do alumínio, a fosfatização de superfícies metálicas para melhor aderência de tintas, etc. [38]

As propriedades físicas e químicas dos produtos da reação de corrosão são importantes, pois estes produtos podem influenciar a taxa de corrosão. Se os produtos de corrosão formados são insolúveis e aderentes, a taxa de corrosão poderá ser reduzida e eventualmente o processo de corrosão poderá ser até interrompido. Todavia, a grande maioria dos produtos de corrosão é solúvel e se forma distante da interface metal/meio, não produzindo proteção anticorrosiva. [38]

De forma geral todos os metais (salvo raras exceções) têm uma grande tendência a reagir em presença do meio ambiente, formando óxidos, hidróxidos e outros compostos químicos. [25]

A natureza transforma permanentemente os metais em compostos dos mesmos, por meio de reações espontâneas onde se libera energia. Por isso encontramos os metais na natureza na forma de óxidos, hidróxidos e sais desses metais. A siderurgia tem uma missão oposta: transformar esses minérios em metais mais ou menos puros ou em ligas dos mesmos. As reações na siderurgia são opostas às que ocorrem na natureza e, por esse motivo, não são espontâneas e precisam de energia para que possam ser realizadas. [25]

Termodinamicamente definindo corrosão correlaciona-se o processo corrosivo com a energia de GIBBS, dizendo que a corrosão é o

processo inverso pelo qual o metal volta ao seu estado natural, sendo acompanhado de uma redução da energia de GIBBS. Assim como a segunda lei da Termodinâmica define, sistemas com $\Delta G < 0$ podem ser considerados processos espontâneos, a corrosão em determinados meios é um processo espontâneo. [17]

Existem diferentes maneiras de se classificar os tipos de corrosão. Podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou a forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo:

A morfologia – uniforme, por placas, alveolar, por pite, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráftica, etc.

As causas ou mecanismos – por aeração diferencial, eletrolítica, galvânica, associada a solicitações mecânicas, em torno do cordão de solda, seletiva, empolamento ou fragilização pelo hidrogênio.

Os fatores mecânicos – sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão

O meio corrosivo – atmosférica, pelo solo, induzida por microorganismos, pela água do mar, por sais fundidos, etc.

A localização do ataque – por pite, uniforme, intergranular, transgranular, etc. [3]

Abaixo estão descritas os principais tipos de corrosão.

Uniforme: a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura.

Por placas: a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações

Alveolar: a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro.

Por pite: a corrosão se processa em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites que são cavidades que apresentam fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro. [3]

Intergranular: a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos.

Intragranular: a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material.

Filiforme: a corrosão se processa sob a forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções e que não se ultrapassam, pois admite-se que o produto da corrosão, em estado coloidal, apresenta carga positiva, saí a repulsão. [3]

De acordo com o ambiente e a natureza do processo, a corrosão pode ser classificada em química ou eletroquímica.

- Corrosão química é também conhecida por corrosão seca ou oxidação e se processa por uma reação gás/metál, formando uma película de óxido. É um processo lento, e geralmente está associado a altas temperaturas acarretando uma corrosão homogênea na superfície do metal. Neste tipo de corrosão não existe reações de oxidação e redução e, portanto não há geração de correntes elétricas. [17]
- Corrosão eletroquímica é o resultado da formação de pilhas ou células de corrosão, com eletrólito e diferença de potencial entre os trechos da superfície do aço. [17]

Neste trabalho vamos nos ater à corrosão eletroquímica.

2.1.1. Potencial de Eletrodo

O potencial de eletrodo mostra a tendência de uma reação se passar no eletrodo, isto é, dá a medida da facilidade com que os átomos do eletrodo metálico perdem elétrons. Considera-se como eletrodo o sistema complexo do metal imerso no eletrólito. [3]

A tensão produzida por um eletrodo não pode ser medida diretamente já que qualquer pilha galvânica envolve duas semireações

(no cátodo e no ânodo). Assim para se determinar o potencial de eletrodo dos mais diversos metais obtém-se o potencial da semi-reação medindo-se a tensão de um eletrodo em relação a outro ao qual é atribuído arbitrariamente um valor zero.

Por convenção internacional, atribui-se o potencial zero à semi-reação envolvendo o hidrogênio. O eletrodo-padrão de hidrogênio é válido quando reagentes e produtos estão nas condições padrão: temperatura de 25°C, pressão de 1 atm e concentração molar da solução do íon igual a 1 molar.

O potencial de eletrodo padrão de um elemento é, então, a diferença de potencial expressa em volt entre o elemento e uma solução 1 molar de seus íons em relação ao eletrodo normal de hidrogênio, ao qual foi atribuído potencial igual a zero. [3]

2.1.2. Reações Eletroquímicas

A corrosão eletroquímica é um processo de oxi-redução onde ocorrem duas reações simultâneas: a de oxidação (perde elétrons) também chamada de reação anódica e redução (ganha elétrons) também chamada de reação catódica. O metal, agente redutor, cede elétrons que serão recebidos por uma substância, o agente oxidante. À medida que o metal vai cedendo elétrons vai perdendo massa, caracterizando a corrosão.

Este processo pode ser mais bem visualizado analisando-se uma pilha eletroquímica (Figura 2), tendo como exemplo a pilha de Daniell.

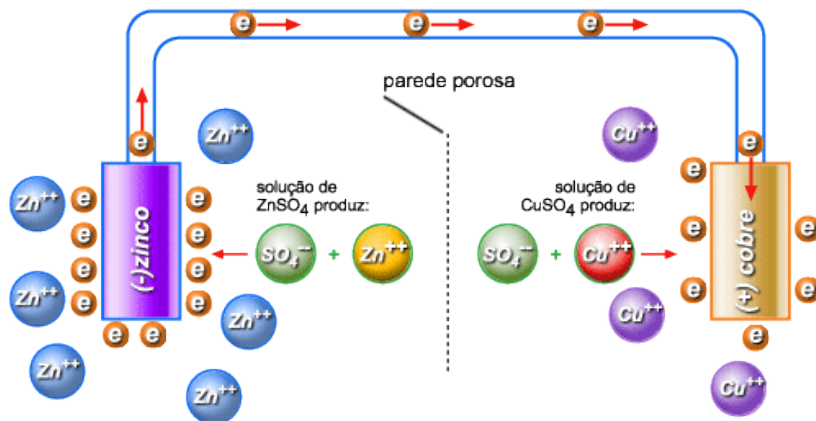


Figura 2. Esquema ilustrativo da pilha de Daniell. [59]

A pilha de Daniell consiste de uma barra de zinco imersa em uma solução de sulfato de zinco e uma barra de cobre imersa em uma solução de sulfato de cobre. As soluções são separadas por uma parede porosa que não permite a mistura das duas soluções, mas permite a passagem de íons de um lado para outro. Estas barras são ligadas por um condutor que permite o transporte de elétrons de uma barra até a outra.

O fenômeno que ocorre nesta configuração é simples e está diretamente ligado ao mecanismo de um processo de corrosão.

O zinco liberta íons positivos de zinco na solução de sulfato de zinco, e retém elétrons ficando negativo em relação à solução. O cobre liberta íons positivos de cobre na solução de sulfato de cobre e também retém elétrons, ficando negativo em relação à solução. Entretanto a liberação de íons positivos do zinco ocorre mais facilmente que no cobre, retendo assim mais elétrons e ficando mais negativo que o cobre, gerando uma diferença de potencial. [59]

O fato do zinco perder elétrons mais facilmente que o cobre é explicado analisando seus respectivos potenciais de eletrodo como demonstrado abaixo. Quanto maior for seu potencial menor é a tendência de ocorrer a perda de elétrons.

$$\text{Cu} = +0,34\text{V}$$

$$\text{Zn} = - 0,76\text{V}$$

A diferença de potencial formada gera uma corrente elétrica quando os elétrons retidos pelo zinco migram através do condutor para a barra de cobre que possui menos elétrons. Os íons de cobre presentes na solução se dirigem à barra de cobre recebendo os elétrons que vieram do zinco e se transformam em átomos de cobre.

Assim a barra de cobre está ganhando novos átomos, ou seja, ganhando massa enquanto que a barra de zinco perde átomos de zinco, ou seja, perde massa.

Esta é base de um processo de corrosão com reações eletroquímicas ocorrendo entre duas substâncias após a formação de uma diferença de potencial.

Este mecanismo pode ser generalizado para outros processos de corrosão onde ocorrem reações de oxidação e de redução entre o metal e o agente oxidante, seja qual for ele. Por exemplo, a corrosão do ferro em ácido clorídrico é devida a reação abaixo.



Na equação acima o ferro se oxida e é chamado de elemento redutor (cede elétrons, permitindo a redução do hidrogênio); o hidrogênio se reduz e é chamado de elemento oxidante (recebe elétrons do ferro).[1]. Assim são dois os elementos que participam efetivamente da reação, o ferro perdendo elétron e o hidrogênio recebendo.

A equação acima pode ser separada em duas reações parciais, uma onde o ferro perde os elétrons, chamada de reação parcial anódica, e outra onde o hidrogênio recebe estes elétrons, chamada de reação parcial catódica.



Da mesma maneira que a reação ocorre para o ferro também ocorre para outros metais como Al, Zn, entre outros quando estes perdem seus elétrons para o agente oxidante.

Assim podemos escrever a equação parcial anódica genericamente:



Da mesma maneira que para o ácido clorídrico (HCl), isto também é válido para outros agentes oxidantes como o ácido sulfúrico, ácido fosfórico, etc, pois estes possuem o mesmo elemento oxidante, íon hidrogênio, que é o elemento que efetivamente participa da reação eletroquímica. Entretanto há outros que também podem agir como elementos oxidantes como o oxigênio, demonstrado nas equações 05 e 06.



A reação química da corrosão envolve transferência de cargas na interface material/solução, ou seja, transferência de cargas entre um condutor eletrônico, chamado de eletrodo, e um condutor iônico chamado de eletrólito. Esse tipo de fenômeno é chamado de reação eletroquímica, sendo responsável pela corrosão de materiais metálicos em meio úmido condutor. [1]

A velocidade da corrosão dependerá da velocidade em que as reações anódicas e catódicas na interface material/solução ocorrem.

2.1.3. Corrente de corrosão

A lei de Faraday fala que quando n_i moles de uma substância reage, uma carga elétrica Q proporcional passa através da interface:

$$Q = nFn_i \quad \text{eq. 07}$$

Onde n é o número de elétrons e F a constante de Faraday.

Derivando a equação encontramos a quantidade de carga por tempo, ou seja, a corrente elétrica que será proporcional ao número de moles por tempo, ou seja, a velocidade da reação.

$$\frac{dQ}{dt} = nF \frac{dn_i}{dt} \quad \text{eq. 08}$$

Assim aplicando-se esta definição para cada reação que ocorre em uma pilha eletroquímica temos que:

$$I_a = nFv_a \quad \text{eq. 09}$$

$$I_c = nFv_c \quad \text{eq. 10}$$

Onde I é a corrente elétrica, v velocidade da reação e os subscritos a e c para ânodo e cátodo respectivamente.

A corrente no ânodo é considerada positiva, pois sai do ânodo e entra na solução, enquanto a corrente do cátodo é considerada negativa, pois sai da solução.

No equilíbrio, quando $v_a = v_c$, a soma da corrente total é igual a zero, ou seja, $I_a = -I_c$. Esta corrente é a corrente de corrosão. Assim chega-se a conclusão que a velocidade de corrosão depende das velocidades das reações nas interfaces. [1]

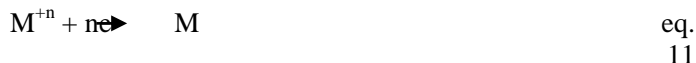
2.1.4. Potencial de corrosão

Os metais, quando reagem, possuem tendência a perder elétrons, sofrendo oxidação e conseqüentemente corrosão. Verifica-se experimentalmente que o metais apresentam diferentes tendências à oxidação. Assim, em presença de ar e umidade nota-se que o ferro tem maior tendência a se oxidar do que o níquel por exemplo. É, portanto, de grande ajuda para o estudo ou previsão de alguns processos corrosivos dispor os metais em uma tabela que indica a ordem preferencial de cessão de elétrons. Esta tabela é conhecida por Tabela de Potenciais de Eletrodo.[3]

Quando um metal é imerso em uma solução, a diferença de potencial químico entre o metal e a solução faz com que os íons metálicos se dissolvam ou íons da solução penetrem no metal. Isso gera uma diferença de potencial elétrico entre o eletrodo e o eletrólito, causando assim, uma diferença de potencial também elétrica. Este potencial é chamado potencial eletroquímico. [1]

Quando um metal é imerso em uma solução de um de seus sais, íons do metal, M^{+n} , vão passar para a solução conforme equação 04.

Com o passar do tempo estes íons precisam vencer a repulsão dos íons já presentes na solução e a partir de um determinado instante o íons metálicos podem se redepositar conforme equação 11. [1]



Quando as velocidades de dissolução e de redeposição se igualam, o potencial que o metal adquire com relação à solução atinge um valor estacionário chamado de potencial reversível. Neste potencial não ocorre corrosão, pois o metal está submerso em uma solução homogênea não oxidante. [1]

Na prática este potencial não ocorre, pois a solução (eletrólito) na qual o metal está submerso sempre apresenta algum contaminante, poluente, que age como oxidante.

Quando se insere algum poluente como, por exemplo O_2 , inicia-se o processo de corrosão, com as reações de ionização (perda de elétrons) do metal e o consumo dos elétrons pelo oxigênio conforme descrito nas equações 4, 5 e 6.

O potencial que antes era o reversível, agora começa a variar com o tempo até atingir um valor estacionário chamado de potencial de corrosão. Este potencial está associado a uma densidade de corrente, a mesma descrita anteriormente, quando as correntes anódicas e catódicas se igualam definindo a corrente de corrosão.

2.2. PASSIVAÇÃO

Diz-se que um metal é passivo ou está passivado quando ele tem na sua superfície uma fina camada protetora de óxido ou hidróxido. [1]

A passivação é uma das principais qualidades dos metais, e de acordo com Fontana [2], é difícil defini-la devido a sua natureza complexa e pelas condições específicas sob a qual ela ocorre. Fontana [2] também afirma que a passivação refere-se à perda de reatividade química de certos metais e ligas sob condições ambientais do meio, isto

é, certos metais e ligas tornam-se essencialmente inertes e atuam como se fossem metais nobres, tais como platina e ouro.

A densidade de corrente dos metais ativos aumenta constantemente com o potencial, ao contrário dos metais passivos, que apresentam um patamar e geralmente potenciais mais nobres [1]

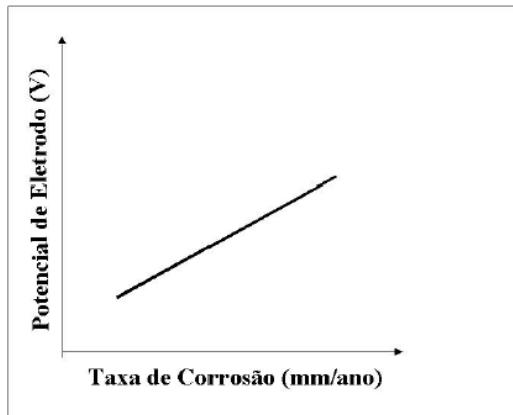


Figura 3. Taxa de corrosão de um metal ativo. [27]

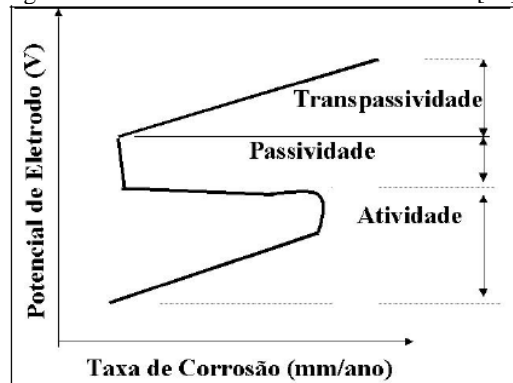


Figura 4. Taxa de corrosão de um metal passível. [27]

A Figura 3 mostra o comportamento de um metal ativo, ou seja, não passível, plotado em uma curva correlacionando o potencial de eletrodo com a taxa de corrosão. Para metais ativos com o aumento do

potencial (por exemplo, adicionando um agente oxidante) a taxa de corrosão aumenta linearmente. [2]

A Figura 4 representa a curva de polarização de um metal passivável, caracterizada por três regiões: ativa, passiva e transpassiva.

Na região ativa o comportamento da curva é idêntico ao de um metal ativo [2]. No entanto, a partir de um valor de potencial característico para cada sistema metal/meio, denominado potencial de passivação, verifica-se uma diminuição brusca de corrente. Este ponto indica que sobre a superfície do metal formou-se uma película protetora e que a corrente não mais variará com um determinado aumento do potencial. A partir de elevados valores de potencial impostos o metal atinge a zona de transpassivação. Em muitos casos a partir deste estágio o metal continua passivo e funciona como ânodo inerte. Nos casos em que a película passiva não é estável, ela pode sofrer dissolução eletroquímica a partir de um determinado valor de potencial, voltando o metal a corroer, como no caso dos aços inoxidáveis com o filme passivador de óxido de cromo em meio aerado. Neste caso, a região de transpassivação, tem-se a formação de pontos de pites. [27]

2.2.1. Filme Passivo

Os filmes passivos são extraordinariamente finos (nos aços inoxidáveis são filmes de uma espessura aproximada de 30 a 50 angström) e isso cria grandes dificuldades para uma interpretação definitiva sobre a forma e a natureza dos mesmos. [25]

Até poucos anos atrás, predominou a idéia de que estes filmes eram óxidos dos metais (ou óxidos hidratados), sendo que no caso dos aços inoxidáveis o filme era constituído por um óxido (ou óxido hidratado) de Cr, o elemento mais facilmente oxidável das ligas Fe-Cr. O filme passivo poderia se formar, inclusive, para muitos estudiosos deste assunto, pela reação espontânea entre o Cr e o oxigênio do ar. [25]

Aparentemente, nos aços inoxidáveis, o filme passivo se forma pela reação entre a água e o metal base, e está constituído por um oxihidróxido dos metais Cr e Fe, sendo que duas regiões poderiam ser consideradas dentro deste filme passivo: uma mais próxima ao metal, onde predominam os óxidos, e outra, mais próxima ao meio ambiente,

onde predominam os hidróxidos. Este filme não seria estático: com a passagem do tempo, existiria uma tendência ao crescimento dos óxidos (não dos hidróxidos) e também um enriquecimento de Cr. [25]

A estrutura e a estequiometria dos óxidos passivos formados sobre os metais dependem das condições de formação. Na maioria das vezes o filme passivo é amorfo. O crescimento de um filme não depende da orientação dos grãos do substrato e, em consequência, esses filmes são mais homogêneos que os filmes cristalinos. [1]

Em presença de certos ânions, tais como os cloretos, os metais perdem a passividade acima de certo potencial, chamado de potencial de pites [1]. Essa corrosão localizada é responsável pela corrosão por pites, muito comum nos aços inoxidáveis.

A depassivação anódica por pites não está ligada a uma oxidação do filme, mas está relacionada com interações específicas entre certos ânions do eletrólito e o filme passivo. Geralmente quanto maior a concentração de ânions agressivos, menor é a estabilidade dos filmes passivos. [1]

A quebra da película passiva ocorre na presença de certos ânions como o cloreto, pois estes podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela película (as pontes $H_2O-M-OH_2$ mostradas na Figura 5), criando complexos cloreto/metalo como os mostrados na Figura 6. Estes complexos são solúveis, e são facilmente removidos da película, expondo mais uma vez o metal base ao meio corrosivo, liberando os íons cloreto: tem início um processo autocatalítico e localizado de corrosão que origina, por exemplo, os pites. [53]

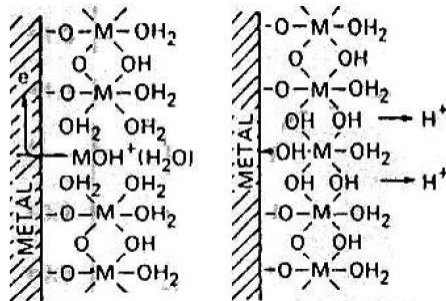


Figura 5. Modelo de película passiva e repassivação. [53]

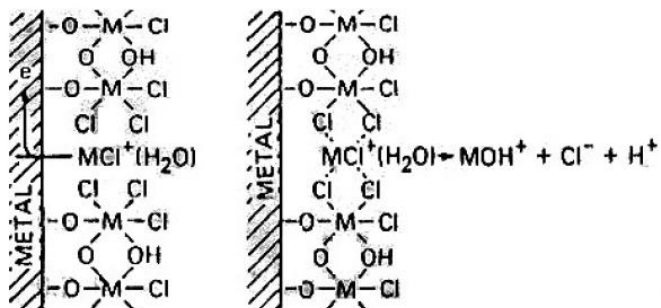


Figura 6. Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto.[53]

Assim, a formação do complexo solúvel cria lacunas no filme, onde o metal base migra ocupando essas lacunas, eliminando-as, como mostra a Figura 7. A concentração de lacunas metálicas dependerá das velocidades de criação e de eliminação das mesmas. Se for predominante a velocidade de criação de lacunas, o filme passivo perde coesão e acaba sofrendo rupturas localizadas. [25]

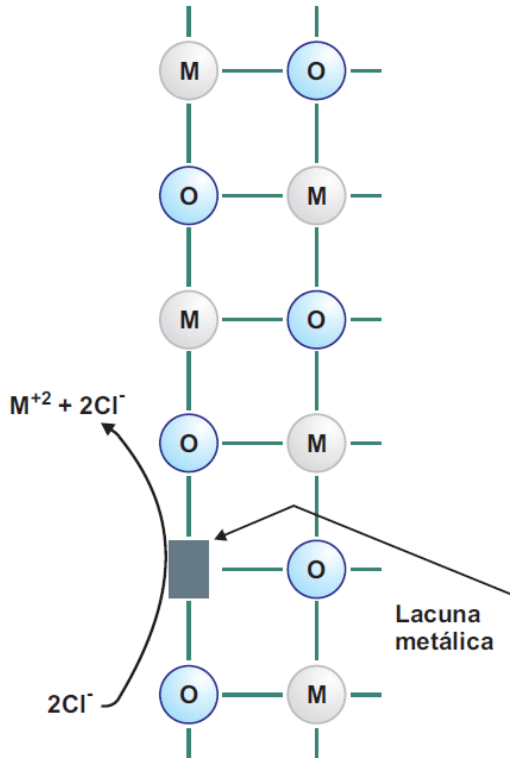


Figura 7. Criação de lacunas no filme em meios com ânions agressivos. [25]

Em meios redutores (baixo pH) o filme passivo também pode apresentar rupturas localizadas. O ataque provocará lacunas de oxigênio no filme conforme demonstrado na Figura 8.

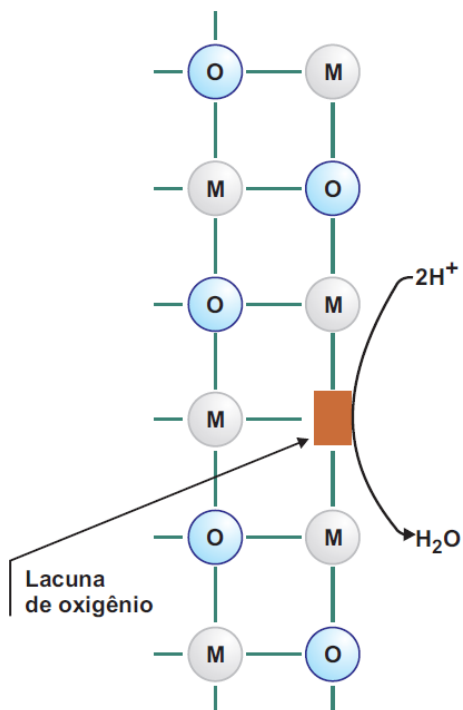


Figura 8. Criação de lacunas no filme em meios redutores. [25]

2.3. AÇO INOX

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis é atribuído ao inglês Harry Brearly, em 1912. Ao experimentar um liga ferro-cromo com aproximadamente 13% de cromo, fez algumas observações metalográficas e constatou que a liga fabricada resistia à maior parte dos reagentes freqüentemente usados em metalografia; a essa liga ele denominou “Stainless Steel”, ou seja, “aço sem manchas”. Brearly, na verdade quis dizer que esse aço não era atacado ou “manchado” quando submetido aos ataques metalográficos da época. [20]

No mesmo ano, na Alemanha, Eduard Maurer afirmava que uma liga ferro-cromo elaborada por Brenno Straus resistiu por vários meses aos vapores agressivos do laboratório em que trabalhava. [20]

A principal característica que confere ao Aço Inox a propriedade de “não manchar” é a presença de Cromo em sua composição, responsável pela passivação da superfície. Este elemento oxida no lugar do Ferro, devido ao seu menor potencial de eletrodo, formando uma camada de óxido de Cromo protegendo o material, através da formação da película protetora ilustrada na Figura 9.

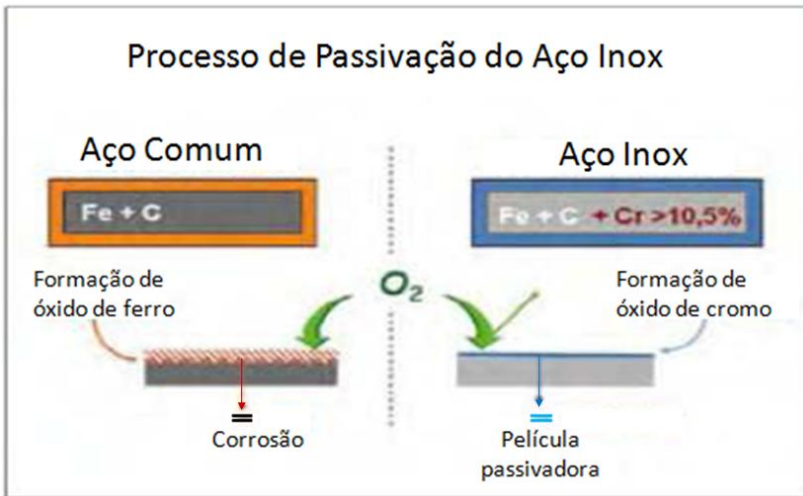


Figura 9. Processo de passivação do Aço Inox [19]

A resistência à corrosão está diretamente ligada à quantidade de Cromo presente na liga do aço inoxidável. Esta dependência é ilustrada na Figura 10.

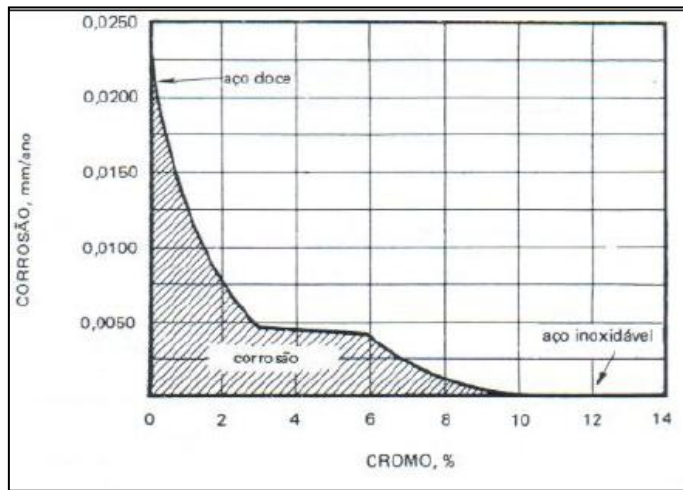


Figura 10. Efeito do teor de cromo na resistência à corrosão de ligas Fe-Cr. [53]

2.3.1. Classificação do Aço Inox

- **AÇOS AUSTENÍTICOS** - Aços Típicos ABNT 304 e 316

São ligas não-magnéticas de ferro-cromo-níquel contendo tipicamente 8% de níquel, com baixo teor de carbono. Sua estrutura cristalina é a cúbica de face centrada (CFC), idêntica a do ferro a altas temperaturas. Apresentam boas propriedades mecânicas, boa soldabilidade, trabalhabilidade a frio e resistência à corrosão. Podem ser endurecidos por deformação e, neste estado, são ligeiramente magnéticos.[20] Do ponto de vista de resistência à corrosão, os austeníticos têm, em geral, melhor comportamento que os demais. Esta melhor resistência está relacionada com a mudança na estrutura promovida pela presença do níquel. Porém, em determinados meios, especialmente naqueles que contêm íons cloreto, o aço inoxidável 304 mostra propensão à corrosão por pite. A adição de elementos de liga como o molibdênio e a redução do teor de carbono, melhora sua resistência à corrosão. O aço inoxidável austenítico mais popular é o aço 304, que contém basicamente 18% de cromo e 8% de níquel, com um teor de carbono limitado a um máximo de 0,08%.

- **AÇOS FERRÍTICOS - Aços Típicos ABNT 409 e 430**

São ligas ferro-cromo contendo de 12 a 17% de cromo com baixo teor de carbono. Possui este nome devido a sua estrutura cristalina de corpo centrado (CCC) que é a mesma do ferro a temperatura ambiente. Não são endurecíveis por tratamento térmico. São magnéticos e apresentam boa resistência à corrosão em meios menos agressivos, boa ductilidade, razoável soldabilidade. O trabalho a frio os endurece moderadamente.[20]. Embora os aços inoxidáveis ferríticos apresentem uma boa resistência à corrosão, algumas características limitam a utilização dos mesmos em determinadas aplicações. A estampabilidade é boa, porém insuficiente em aplicações que requerem estampagem profunda. O aço ferrítico mais utilizado é o 430 que contém de 16 a 18% de cromo e um teor máximo de 0,12% de carbono.

- **AÇOS MARTENSÍTICOS - Aço Típico ABNT 420**

São ligas de ferro-cromo contendo de 12 a 14% de cromo e com alto teor de carbono. O carbono está numa concentração tal que permite a formação de austenita em altas temperaturas, que por sua vez se transforma em martensita durante o resfriamento. São endurecíveis por tratamento térmico e magnéticos. Quando temperados apresentam uma microestrutura acicular, são muito duros e pouco dúcteis, e é nesta condição que são resistentes à corrosão. Quando recozidos não apresentam bom comportamento frente à corrosão atmosférica. [20]

2.3.2. Corrosão no Aço Inox

Segundo Gentil [3] os meios corrosivos mais freqüentemente encontrados são a atmosfera, a água, o solo e produtos químicos.

Apesar de uma das principais razões da utilização do aço inox ser sua elevada resistência à corrosão, eles podem sofrer com alguns tipos de corrosão em determinados ambientes, portanto deve-se ter cautela na escolha da liga mais apropriada para cada tipo de aplicação. [32]

Nos meios ácidos existe uma diferença fundamental no comportamento dos aços inoxidáveis. De um lado, os meios ácidos oxidantes ajudam a formar (ou a conservar) o filme passivo, como é o caso dos ácidos nítrico e fosfórico, este último com algumas limitações

que dependem da concentração e da temperatura. Por outro lado, os meios ácidos redutores não permitem a formação do mesmo (ou o destroem).[25]

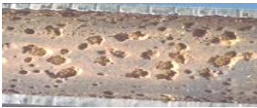
Além disso metais passiváveis, como o aço inox, são suscetíveis a corrosão principalmente quando expostos a soluções contendo um elevado teor de íons agressivos como os íons cloreto, presentes em grande quantidade na atmosfera marinha e em produtos químicos.

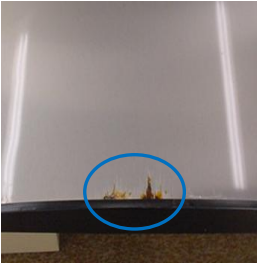



Assim os dois principais fatores causadores de corrosão no aço inox são o pH, que caracteriza o quanto redutor é o meio, e a concentração de íons agressivos como os cloretos.

Em uma solução com cloretos, o potencial que é necessário atingir para que o metal colocado nessa solução apresente corrosão por pites é conhecido como potencial de pite. Quanto mais nobre é o potencial de pite, mais alto é seu valor e melhor é a resistência do material à corrosão por pites no meio considerado. Logicamente, a acidificação do meio (diminuição do pH), o aumento da temperatura e o aumento da concentração de cloretos, favorecem a corrosão por pites (o potencial de pite passa a ser menor, mais ativo). [25]

Os principais tipos de corrosão a que o aço inox está suscetível são:

Tabela 01. Principais formas de corrosão em metais passiváveis

 <p>Figura 11 Pites [61]</p>	<p><u>Corrosão por Pites</u> – corrosão acentuada e localizada em pequenas regiões do metal. É um tipo de corrosão bastante agressiva e profunda podendo causar perfurações no material.</p>
	<p><u>Corrosão por frestas</u> – causada pela formação de uma zona estagnada entre o metal e outra peça em contato com o mesmo, sendo esta metálica ou não. Este tipo de corrosão é apresentado na forma de pites e pode ser</p>

 <p>Figura 12. Frestas</p>	<p>evitado durante o desenvolvimento do projeto evitando a formação de frestas no produto.</p>
 <p>Figura 13. Tensão [60]</p>	<p><u>Corrosão sob tensão</u> – a combinação de fatores como tensões residuais no material juntamente com a exposição a ambientes agressivos aceleram o processo de corrosão.</p>
 <p>Figura 14. Galvânica [62]</p>	<p><u>Corrosão Galvânica</u> – o contato direto entre dois metais com potenciais muito diferentes pode levar à corrosão, sendo essencial a presença de um eletrólito em ambientes propícios à corrosão. O metal com maior potencial de redução age como cátodo e o metal com menor potencial de redução age como ânodo, perdendo elétrons e sofrendo oxidação.</p>
 <p>Figura 15. Intergranular [63]</p>	<p><u>Corrosão Intergranular</u> – ocorre no contorno dos grãos podendo ocorrer devido a impurezas presentes na liga metálica ou precipitações de fase. Sua ocorrência pode causar fraturas no material.</p>

A presença de corrosão pode causar uma variedade de problemas dependendo de sua aplicação:

- Perfuração em tanques e tubulações, podendo provocar vazamento de líquidos ou gases;
- Perda de propriedades mecânicas onde há presença de corrosão, podendo causar problemas estruturais;
- Problemas estéticos;
- Contaminação devida à presença dos produtos de corrosão em aplicações onde existe contato com alimento. [32]

Nas aplicações do aço inox em produtos diversos a ocorrência de corrosão por frestas é muito comum possuindo grande impacto na estética do produto. Esta será detalhada neste trabalho.

2.3.2.1. Corrosão por Frestas

O contato entre o metal e um não metal pode causar corrosão por frestas como no caso de gaxetas ou peças plásticas envoltas ao aço.

Segundo Fontana [2] para funcionar como um ambiente propício para a ocorrência da corrosão a fresta deve ser grande o suficiente para permitir a entrada do eletrólito e suficientemente estreita para manter a região estagnada. Assim a corrosão ocorre apenas em frestas muito pequenas, sendo que em frestas maiores é raramente encontrada.

Na corrosão em frestas, no interstício provocado por um erro de projeto ou pelo depósito de sólidos nas paredes de um equipamento de aço inoxidável, ocorre uma forte e localizada mudança do meio agressivo. Uma vez começado um processo corrosivo em um interstício, devido à sua natureza autocatalítica, ocorre um aumento localizado da concentração de cloretos e da acidez. [25]

Mecanismo da Corrosão por Frestas

Antigamente se acreditava que a corrosão por frestas ocorria devido à diferença de concentração de oxigênio entre a fresta e as

proximidades. Hoje se sabe que apesar de existir esta diferença de concentração, esta não é a causa raiz do aparecimento da corrosão por frestas. [2]

Considere um metal M imerso em água do mar como ilustrado na Figura 16. Inicialmente ocorre a reação anódica (oxidação do metal) e catódica (redução do oxigênio) em toda a superfície do metal igualmente, tanto dentro como fora da fresta. [2]

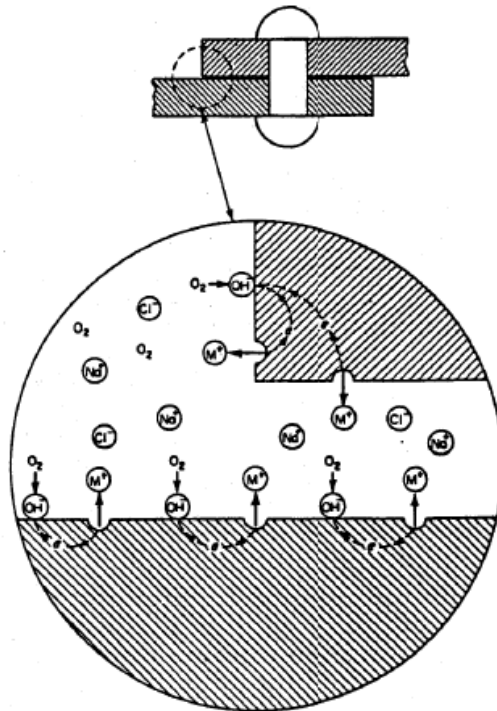


Figura 16. Íons no interior da fresta no início do processo de corrosão. [2]



Todo elétron produzido durante a formação do íon metálico é consumido na reação de redução do oxigênio, assim como um íon hidroxila é produzido para cada íon metálico na solução. [2]

Com o passar do tempo, devido ao pequeno volume da fresta a quantidade de oxigênio vai diminuindo e sua reação de redução começa a cessar. A dissolução do metal em íons, no entanto, continua ocorrendo causando um excesso de cargas positivas no interior da fresta. Para balancear a diferença de cargas íons cloretos migram para o interior da fresta ocorrendo a reação abaixo. [2]



Com a corrosão na fresta aumentando, aumenta também a taxa de redução do oxigênio na superfície adjacente como mostra a Figura 17. Assim a superfície do metal fora da fresta fica protegida, estando à corrosão sempre localizada no interior da fresta. [2]

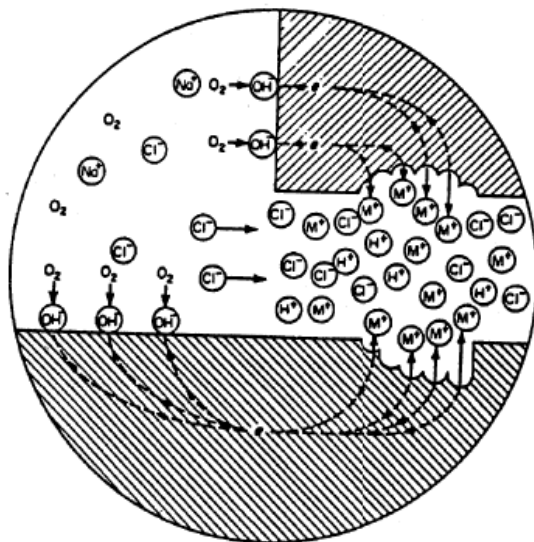


Figura 17. Íons no interior da fresta após longo tempo de processo de corrosão. [2]

No caso do aço inox a corrosão por frestas é bastante freqüente devido ao seu mecanismo de formação do filme de óxido de Cromo que funciona como uma barreira para a corrosão. Como este filme é atacado por íons cloreto ele é destruído na região da fresta fazendo com que a dissolução do metal ocorra mais rápido. [2]

Da mesma forma, a diminuição do pH no interior da fresta acelera o processo de corrosão, pois como já mencionado anteriormente, o íon H^+ presente cria lacunas no filme passivo expondo o metal base. O pH mínimo abaixo do qual não é mais possível manter o filme passivo é chamado de pH de depassivação.

2.4. ENSAIOS ACELERADOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

Avaliar antecipadamente o desempenho e o comportamento de materiais metálicos, com ou sem revestimentos, projetados para uso em exposição atmosférica, é uma tarefa complicada, devido principalmente à complexidade e aos diferentes modos de atuação dos fatores atmosféricos. [38]

Os ensaios de corrosão são utilizados para selecionar e avaliar o desempenho de materiais como aço e pintura. Estes ensaios podem ser classificados como acelerados e não acelerados.

Os testes não acelerados são realizados em estações de corrosão atmosférica, ficando os corpos de prova expostos ao intemperismo natural. Este tipo de avaliação geralmente demanda tempo excessivo o que pode comprometer prazos de desenvolvimentos de produtos. No entanto segundo Alvarenga seus resultados são mais confiáveis, pois representam melhor o mecanismo de corrosão que ocorre em serviço. [48]

Os testes acelerados são realizados em escala laboratorial utilizando equipamentos específicos para simular condições críticas sob as quais o material em avaliação ficará exposto. Este tipo de ensaio é o mais utilizado por sua simplicidade e tempo de teste relativamente curto. Dependendo do tipo de material, aplicação final e objetivo do teste será selecionado um ensaio ou conjunto de ensaios específicos.

Para prover bons resultados os métodos acelerados devem preencher os seguintes critérios:

- produzir resultados em um tempo relativamente curto;
- produzir resultados que se correlacionem com dados obtidos de exposição ao intemperismo natural e produzir modos de degradação similares;
- ser válido para uma grande variedade de materiais e condições;
- ser reproduzível em câmaras e em outros ambientes de teste;
- ser de fácil execução, sem a necessidade de operadores especializados e equipamentos de custos altíssimos. [38]

Nenhum dos ensaios comumente utilizados preenche todos estes requisitos. Por exemplo, o ensaio de névoa salina (ASTM B-117), promove uma rápida degradação, mas não apresenta boa correlação quando comparado com resultados de exposições externas, e muitas vezes os mecanismos de degradação também são distintos. Câmaras de umidade, freqüentemente, produzem degradação lenta nos revestimentos, particularmente em sistemas de revestimentos com alta tecnologia. [38]

2.4.1. Ensaio de Névoa Salina

O ensaio de névoa salina é conduzido em uma câmara fechada com controle sobre as condições de exposição da amostra. Estes ensaios têm como objetivo permitir o controle dos fatores que contribuem para a corrosão, porém sem provocar alterações nos mecanismos de corrosão. [38]

O mais antigo e mais utilizado ensaio acelerado de laboratório para simulação de intempéries é o ensaio de névoa salina ASTM B-117[I], o qual foi originalmente desenvolvido entre 1910-1920 e padronizado em 1939. Este ensaio procura simular as condições encontradas em atmosferas marítimas, através da névoa contínua de solução NaCl a uma concentração de 5% em peso e temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. O pH da solução oscila entre 6,5 e 7,2 e a umidade relativa é de 100%. [38]

Apesar dos ensaios em câmaras serem projetados para reproduzir resultados similares aos que ocorrem em condições reais,

existe comprovações de que eles freqüentemente não alcançam plenamente estes objetivos. [38]

A exposição contínua dos materiais à solução de NaCl no ensaio de névoa salina é uma condição extremamente crítica e leva a graus de corrosão muito elevados em pouco tempo. Na maior parte das aplicações, como o caso da linha branca, o material, durante seu uso, fica exposto a condições úmidas alternadamente a condições secas, enquanto no teste de névoa salina as amostras estão continuamente úmidas. Segundo Romanchik [46] há outras diferenças como a concentração e o tipo de sal utilizado no teste e os encontrados no ambiente final de exposição e as alterações de temperatura durante a vida útil do material.

Deve-se ser cauteloso ao utilizar esta metodologia de avaliação, pois o mecanismo de corrosão pode não ser o mesmo a que o material será exposto em sua aplicação. Este método apresenta melhor resultado utilizando-se sempre um comparativo ou uma especificação já conhecida para evitar conclusões errôneas.

2.4.2. Ensaios Cíclicos

Esforços têm sido realizados para desenvolver novos tipos de ensaios acelerados, ou combinar os ensaios já existentes, com o intuito de produzir um método que possa reproduzir a degradação e corrosão dos revestimentos e substratos, quando expostos às condições de serviço. Alguns destes ensaios baseiam-se em exposições cíclicas. [38]

A característica básica de um Ensaio Cíclico de Corrosão é a apresentação de falhas ocorridas pelo processo corrosivo, quanto à morfologia e estrutura, similares a aquelas observadas em exposições naturais. [29]

Os ensaios cíclicos permitem uma melhor representatividade do ambiente em que o material estará exposto, submetendo o mesmo a diferentes condições ambientais intercaladamente em um mesmo teste.

Não existe uma metodologia única para este tipo de ensaio, ele deve ser estruturado de forma a melhor representar as variações ambientais que ocorrerão durante a aplicação final, além de simular os processos corrosivos mais agressivos ao material sendo avaliado.

Os ambientes de exposição mais utilizados neste tipo e teste são:

- Névoa Salina
- Umidade elevada
- Umidade baixa
- Condição ambiente
- Imersão [37]

Através de uma análise prévia da condição à que o material estará exposto durante sua vida útil, define-se um ciclo envolvendo qualquer uma das etapas listadas. Existem métodos simples de ensaios cíclicos que envolvem apenas molhamento com soluções específicas, intercalados de períodos de secagem. Porém existem também testes que requerem ciclos multietapas, podendo incorporar condições de imersão, umidade, condensação, pulverização e condições de secagem. [29]

O ciclo deve ser repetido quantas vezes foram necessárias a fim de se obter discriminação entre as amostras em teste.

2.4.3. Ensaio por Imersão

O teste por imersão é o mais simples e mais popular dos testes acelerados de corrosão. Existem normas já desenvolvidas especificando procedimentos para condução destes testes como ASTM, NACE, ISO e MTI. Os ensaios por imersão são bastante flexíveis e podem ser adaptados para atender qualquer aplicação específica.

Os equipamentos podem ser configurados para permitir a exposição dos espécimes a vários tipos de solução (líquidos, vapor, condensado, interface líquido/vapor, etc.). As amostras podem ser adaptadas a fim de simular diferentes condições de risco como frestas, tensão, pintura entre outros. [54]

O tempo de exposição varia muito com o tipo de material sendo testado e da solução sendo utilizada para imersão da amostra. Em geral são os ensaios onde se consegue um maior grau de corrosão em menor tempo, por isso é muito utilizado quando se necessita respostas rápidas. Como qualquer outro teste acelerado de corrosão, o ideal é sempre avaliar amostras comparativamente a fim de se obter melhores interpretações do resultado.

2.4.4. Etapas para ensaios de corrosão

Para condução de ensaios de avaliação da corrosão há algumas etapas e cuidados a serem seguidos a fim de evitar ruídos durante o experimento.

- Preparação das amostras
- Preparação dos parâmetros de ensaio e exposição das amostras
- Duração do teste
- Limpeza das amostras após o ensaio
- Medições/Avaliações

Para preparação das amostras é necessário cuidados ao cortá-las mantendo as mesmas dimensões em todos os espécimes e bordas bem aparadas, sem apresentar rebarbas. As bordas podem ser protegidas utilizando uma espécie de selante, pois geralmente a corrosão aparece mais rapidamente nesta região.

Uma limpeza anterior ao teste deve ser conduzida com cuidados para garantir a uniformidade da espessura dos corpos-de-prova. Esta limpeza poderá ser feita através de solventes orgânicos por meio de lixamento, escovamento, jateamento abrasivo ou imersão em solução adequada. A escolha do método de limpeza depende das características do material a ser testado. [8]

Após a limpeza deverá ser feita a pesagem inicial da amostra que será utilizada para cálculo da perda de massa após o término dos ensaios.

Os parâmetros dos testes selecionados para serem aplicados nas avaliações deverão ser mantidos constantes para todas as amostras durante todo o tempo de teste. Um bom controle dos parâmetros chave é extremamente importante, como temperatura e umidade, tendo cuidados para um corpo-de-prova não estar mais suscetível às condições de teste que outro.

Garantir que todos os espécimes estejam isolados eletricamente do contato um com o outro. Caso haja necessidade de se utilizar frascos, como no caso de testes por imersão, o ideal é testar uma amostra em cada frasco, apesar de que réplicas podem ser testadas em um mesmo container. Diferentes materiais devem ser testados em diferentes frascos

obrigatoriamente para não haver influência dos íons de um metal no outro. [2]

O tempo de teste deverá ser estipulado dependendo da metodologia utilizada e do material sendo testado. Há métodos muito agressivos para um determinado material, devendo este ter uma menor duração. O ideal é conduzir um ensaio onde a corrosão final se assemelha à corrosão encontrada durante o uso final do material.

Inspeções visuais periódicas para se determinar o início da corrosão são interessantes, entretanto deverão ser conduzidas de maneira a deixar o mínimo distúrbio possível nas amostras. [5]

Após o término dos testes, antes de realizar qualquer tipo de limpeza, deverá ser realizado um exame visual da superfície quanto ao tipo de distribuição do ataque, sendo indicado documentar, através de fotografias, o aspecto da superfície dos corpos-de-prova. [8]

O processo de limpeza empregado vai depender do tipo de material a ser limpo e do grau de aderência dos produtos de corrosão. Qualquer que seja o método utilizado para limpeza, esta deve ser feita com o mínimo de remoção do metal-base. [8]

2.4.5. Caracterização Corrosão

A etapa de análise dos resultados é crítica e necessita uma avaliação preliminar na escolha da metodologia mais apropriada. Existem equipamentos para caracterizar morfologia e composição, e técnicas de cálculo de intensidade de corrosão. Dependendo do objetivo estipulado para o estudo deve-se optar por um tipo de avaliação.

De acordo com a espessura da camada, substrato e o que se deseja identificar ou estudar, há sempre a técnica mais adequada. [55]

O cálculo de perda de massa é uma ferramenta interessante para se medir a intensidade da corrosão, entretanto não deve ser levado como única avaliação, principalmente para corrosões localizadas, como pites, onde a perda de massa pode ser bastante pequena. [5]

É importante ressaltar que as diferentes metodologias se complementam e uma combinação de diferentes técnicas para caracterização dos resultados pode e deve ser utilizada.

Neste trabalho foram utilizadas avaliação visual, perda de massa e caracterização morfológica através da microscopia eletrônica de varredura.

2.4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. [58]

Um dos grandes diferenciais desta técnica é a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. [58]

O MEV auxilia na quantificação e caracterização (morfologia e tipo) da corrosão, seja após um ensaio ou pelo uso em serviço. Os elétrons secundários produzidos quando um metal é bombardeado com um feixe de elétrons são usados nesta técnica. O MEV combina alta resolução (100-200 Å) com profundidade de foco, 1000 vezes maior que as possíveis em um microscópio ótico. A preparação das amostras é simples, comparada com a requerida por outras técnicas. [28]

2.4.5.2. Energy Dispersive System (EDS)

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. [57]

O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron.

Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual. [65]

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os testes foram realizados com amostras de chapas de aço Inox ligas AISI 304 e AISI 430 conforme ASTM A240/240M com composição química conforme Tabela 02.

Tabela 02. Composição química aço AISI 304 e AISI 430.

Liga	Composição química, % máxima						
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
304	0,08	2,00	1,00	0,045	0,03	18	8
430	0,12	1,00	1,00	0,040	0,030	16,00	

Um material muito utilizado em produtos com alto requisito estético é o aço inox com aplicação de um verniz protetivo em uma das faces, minimizando manchas visíveis como marcas de dedos. Nos ensaios realizados foram incluídas amostras de aço inox 430 com verniz protetivo de resina epóxi e espessura de aproximadamente 15 μ m para avaliação de sua influência na corrosão por frestas.

Os materiais avaliados possuíam diferentes espessuras conforme Tabela 03.

Tabela 03. Espessura das chapas de aço avaliadas.

Material	Espessura (mm)
430	0,5
430 + verniz	0,5
304	0,7

Para todas as metodologias utilizadas as amostras foram preparadas utilizando os seguintes critérios:

- Cortadas nas dimensões de 80mm x 110mm
- Limpeza com álcool etílico e água deionizada
- Para simulação da fresta foi utilizada uma peça plástica injetada em ABS encaixada em uma das bordas da chapa conforme Figura 11. Na parte de trás das amostras foi inserido um calço plástico para compensar as diferenças de espessura entre os materiais.

- A preparação de todas as amostras resultou em uma fresta de aproximadamente 0,1mm na face dianteira e traseira.

A Figura 18 contém uma ilustração da configuração utilizada e a Figura 19 demonstra a visão frontal e lateral das amostras preparadas.

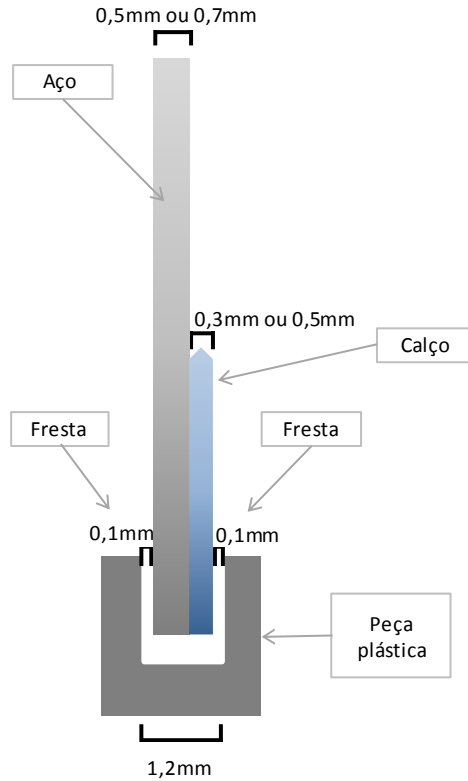


Figura 18. Modelo esquemático da preparação das amostras.



Figura 19. Vista frontal e lateral das amostras preparadas para teste.

Ensaio de Névoa Salina

A metodologia utilizada para os ensaios de névoa salina foi baseada na ASTM B 117.

A solução aquosa é de aproximadamente $(5\pm 1)\%$ de cloreto de sódio (NaCl). O pH da solução de cloreto de sódio utilizada foi na faixa de 6,5 a 7,2, determinado a 25°C .

O ar comprimido utilizado para a formação da névoa salina deve estar isento de óleo e impurezas e mantido na pressão entre 0,7 a 1,7 kgf/cm^2 . A zona de exposição da câmara de ensaio foi mantida a uma temperatura de $(35\pm 1)^{\circ}\text{C}$.

As amostras foram dispostas dentro da câmara de modo que a exposição à névoa salina seja igual para todos os espécimes. O tempo total de ensaio foi de 240h.

Ensaio Cíclico

Não existe uma norma padrão a ser seguida para testes cíclicos, apesar de várias metodologias já terem sido desenvolvidas para aplicações específicas. O importante é conhecer em detalhes as condições de uso final para simulá-las com maior nível de precisão.

Para a utilização em estudo foram estabelecidas etapas em que o material se encontrasse úmido com ataque de íons cloreto e etapas em que o material estivesse em processo de secagem.

Para tanto as amostras foram borrifadas com solução de hipoclorito de sódio 2,5% em peso, uma vez ao dia, em intemperismo, durante 7 dias.

Ensaio por Imersão

A metodologia utilizada para os ensaios por imersão foi baseada na ASTM G48 Método B (simulação de corrosão por frestas em ligas de aço inox), que consiste na imersão das amostras e uma solução de cloreto férrico 6% em peso.

As amostras após preparadas foram imersas na solução até 30mm na altura da chapa (35%) por 60 horas, conforme ilustrado na Figura 20. A ASTM G48 não especifica um tempo padrão de ensaio, portanto para determinação do tempo de 60h foram conduzidos ensaios preliminares com tempos diferentes a fim de identificar o ideal para obter discriminação entre as amostras.

A norma também não cita temperatura de teste, portanto o mesmo foi conduzido à temperatura ambiente.



Figura 20. Amostra imersa em solução de cloreto férrico.

Após o término das diferentes metodologias todas as amostras passaram por um processo de limpeza com álcool etílico e

posteriormente uma limpeza mecânica (lixamento). Posteriormente foram pesadas em balança analítica de precisão 0,0001g.

Todos os espécimes foram registrados por fotografias antes e após o processo de limpeza para análise comparativa detalhada dos resultados.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização das amostras após ensaio de corrosão foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando o equipamento Philips, XL-30, disponível no LABMAT (Laboratório de Materiais) da Universidade Federal de Santa Catarina.

As amostras foram cortadas em tamanhos menores de aproximadamente 500 mm² para avaliação das regiões onde houve presença de corrosão. Anteriormente à análise as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro a fim de proporcionar um melhor contato elétrico na superfície contendo óxidos (corrosão).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. RESULTADOS ANÁLISE VISUAL

4.1.1. Ensaio Cíclico

Nas Figuras 21 a 27 podem ser visualizadas as amostras dos materiais 430 sem verniz, 430 com verniz e 304 respectivamente, após submetidas ao teste acelerado cíclico, anteriormente à limpeza das mesmas.

Percebe-se em todas as amostras indícios de corrosão por frestas, confirmando a efetividade do teste cíclico desenvolvido e aplicado.



Figura 21. Amostra 1 aço 430 sem verniz após ensaio cíclico.



Figura 22. Amostra 2 aço 430 sem verniz após ensaio cíclico.

O aço inox 430 sem verniz, conforme Figuras 21 e 22, apresentou regiões com corrosão acentuada na superfície interna à fresta nas duas amostras em proporções muito similares. Na região externa à fresta não houve presença de pontos de corrosão.

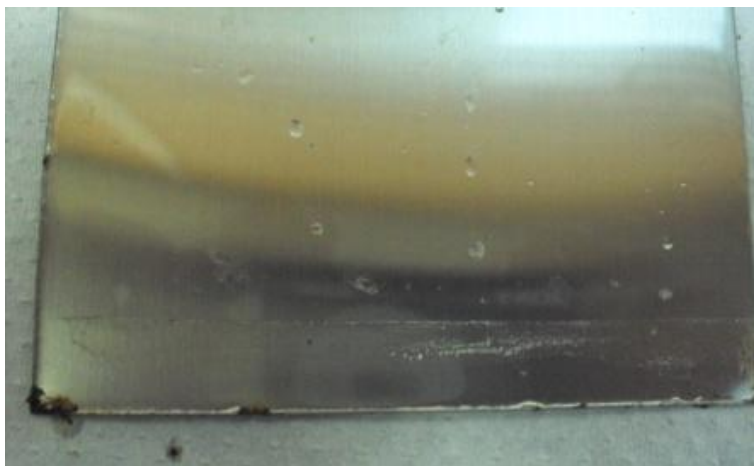


Figura 23. Amostra 1 aço 430 com verniz após ensaio cíclico.

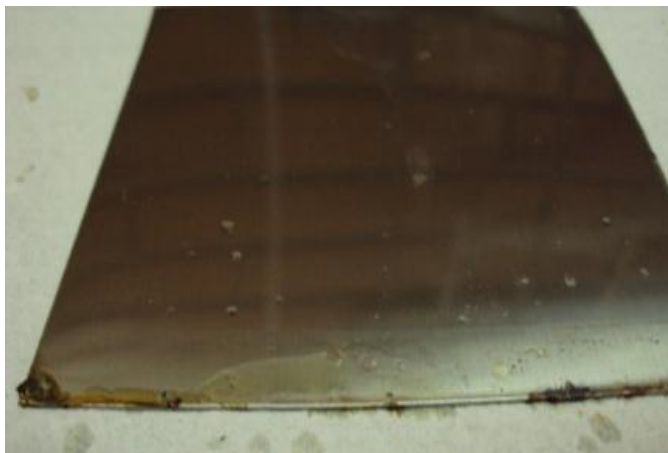


Figura 24. Amostra 2 aço 430 com verniz após ensaio cíclico.

Nas duas amostras do aço 430 com verniz houve deslocamento de verniz na borda inferior da chapa, onde estava encaixada a peça plástica ocasionando a fresta. Os espécimes apresentaram poucos pontos de corrosão, sendo estes localizados nas regiões de deslocamento do verniz, como visto nas Figuras 23 e 24.

A parte traseira das amostras, onde não havia aplicação de verniz mostrou pontos localizados e mais severos de corrosão, característico de corrosão por pites, como ocorre na presença de frestas. Estes pontos foram muito similares aos presentes nas amostras de aço sem verniz e estão demonstrados na Figura 25 onde se encontra a amostra 1 do aço 430 com verniz. Nota-se que ocorreram na região do calço plástico traseiro, que também teve a função de provocar frestas.

Assim o verniz aplicado em uma das faces mostrou ter significativa função de proteção também contra a corrosão por frestas, quando simulada no teste cíclico.



Figura 25. Face traseira amostra 1 430 com verniz após ensaio cíclico.

Conforme ilustrado nas Figuras 26 e 27 também houve presença de corrosão nas amostras de aço 304. A corrosão ocorreu sob a peça plástica, onde havia uma região estagnada característica de frestas.

O tipo de corrosão encontrado nas amostras do aço 304 foi similar a do 430 nas faces onde não havia aplicação do verniz, entretanto em menor quantidade e intensidade.

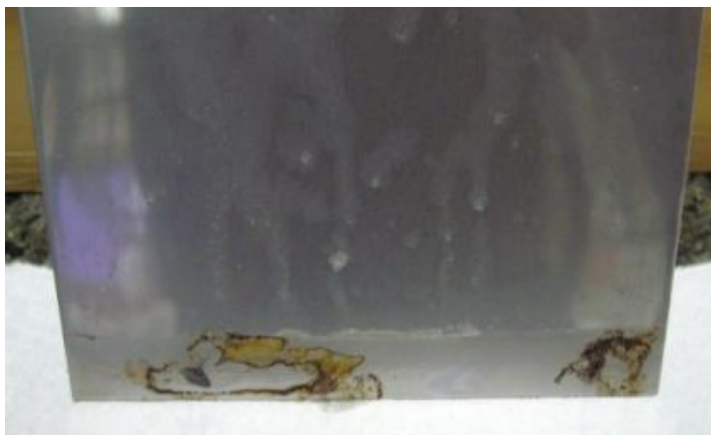


Figura 26. Amostra 1 aço 304 após ensaio cíclico.



Figura 27. Amostra 2 aço 304 após ensaio cíclico.

4.1.2. Ensaio por Imersão

4.1.2.1. Resultado Parcial Ensaio Imersão

As Figuras 28, 29 e 30 mostram as amostras em teste após 24h em imersão em solução de cloreto férrico.

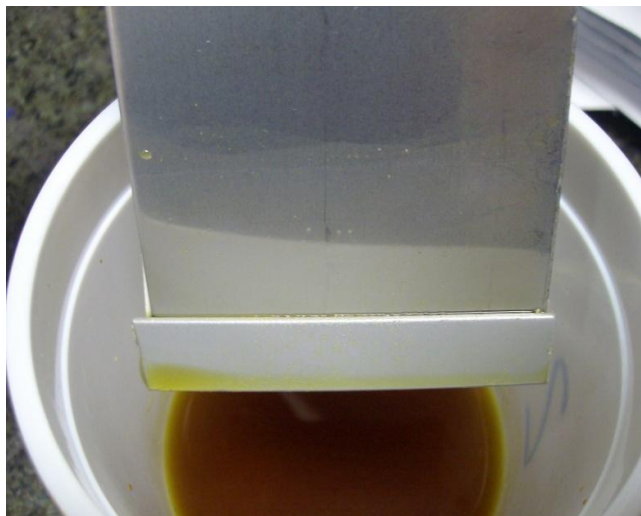


Figura 28. Aço 304 em teste de imersão após 24h.

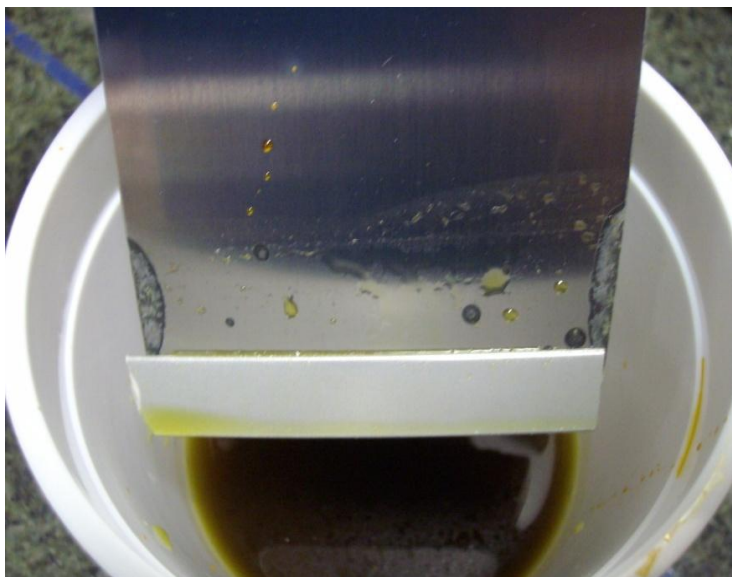


Figura 29. Aço 430 com verniz em teste de imersão após 24h.

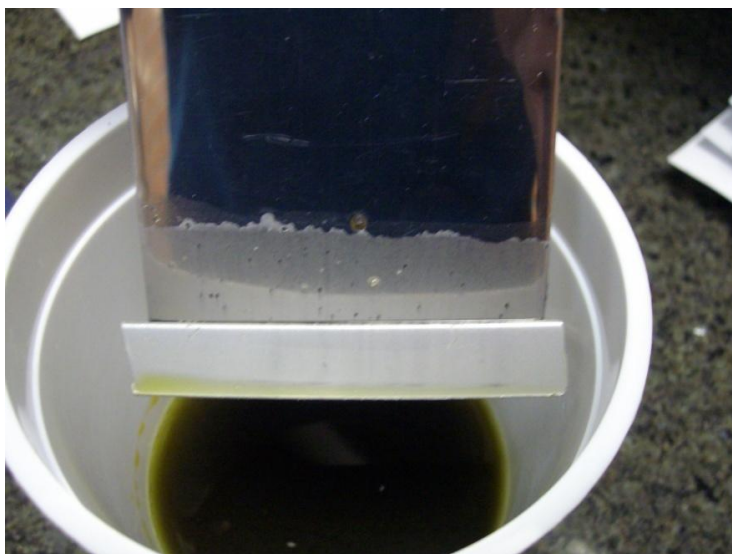


Figura 30. Aço 430 sem verniz em teste de imersão após 24h.

Nota-se analisando a Figura 28 que após 24h de não havia sinais de corrosão no aço 304 e a coloração da solução de cloreto férrico não apresentou diferença de cor significativa comparada ao início dos testes.

Analisando a Figura 29 observa-se que o aço 430 com verniz começou a apresentar pontos localizados e acentuados de corrosão, principalmente nas bordas da chapa. A coloração da solução apresentou significativa alteração se mostrando mais escura. Essa alteração de cor se deve a solubilização dos produtos de corrosão aumentando a quantidade de ferro presente na solução.

Avaliando a Figura 30 percebe-se que o aço 430 sem verniz apresentou já em 24h corrosão severa na parte da amostra imersa na solução. A corrosão se apresentou mais homogênea, mas também com pites pequenos localizados pela superfície da chapa.

4.1.2.2. Resultado Final Ensaio Imersão

Nas Figuras 31 e 32 se encontram as amostras do aço 430 sem verniz após as 60h de teste por imersão em cloreto férrico, antes de realizada a limpeza dos espécimes.

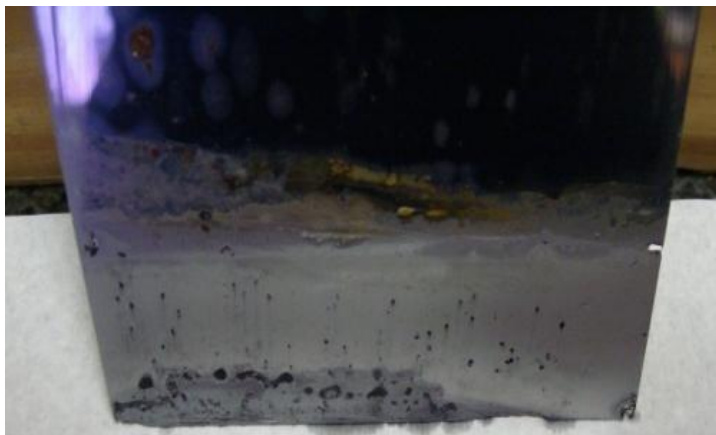


Figura 31. Amostra 1 aço 430 sem verniz após 60h de imersão.

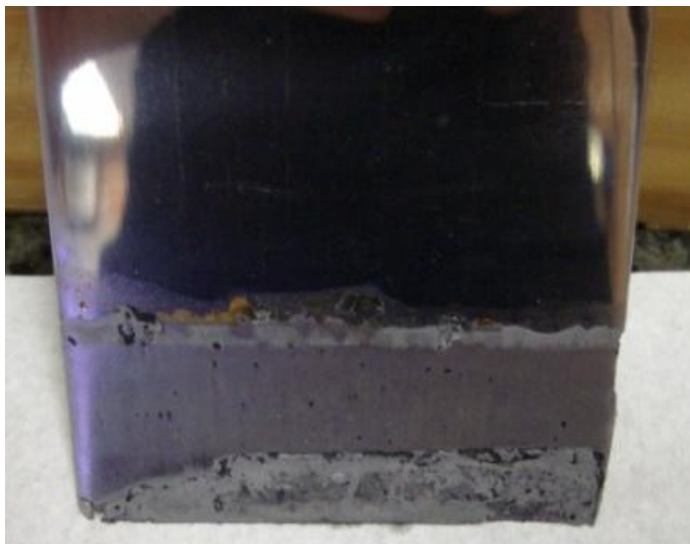


Figura 32. Amostra 2 aço 430 sem verniz após 60h de imersão.

Percebe-se após avaliação visual das amostras que a corrosão ocorreu homogeneamente na superfície imersa do aço apresentando também pontos de corrosão por pites espalhados por sua superfície. A corrosão se mostrou mais acentuada na região sob a peça plástica, ou seja, na região da fresta.

Esta constatação é mais visível na Figura 33 onde pode-se observar os pequenos pites na superfície do material após a limpeza e a corrosão mais profunda na parte inferior da amostra onde estava a peça plástica simulando a fresta.



Figura 33. Corrosão no aço 430 sem verniz após a limpeza da amostra.

As Figuras 34 e 35 mostram o aço inox 430 com verniz após o término do teste de imersão antes do processo de limpeza, enquanto que a Figura 36 mostra após a limpeza.

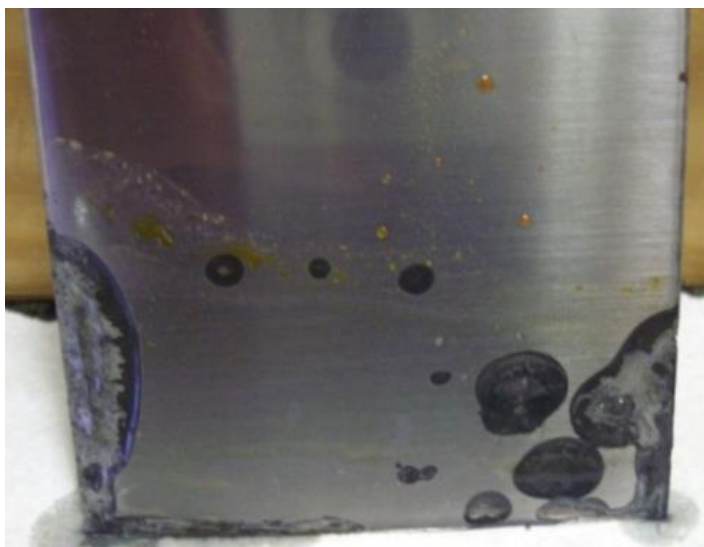


Figura 34. Amostra 1 do aço 430 com verniz após 60h de imersão.

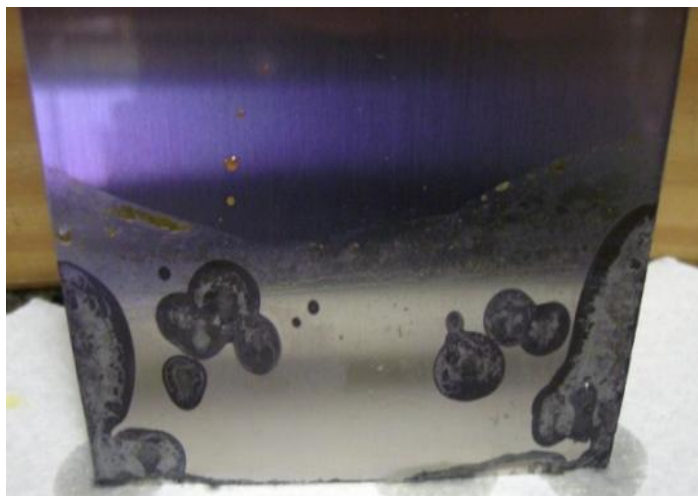


Figura 35. Amostra 2 do aço 430 com verniz após 60h de imersão.

Analisando as Figura 34 e 35, notam-se regiões de corrosão muito severas nas amostras. Estas regiões estão localizadas nas bordas e em determinados pontos da superfície.

Na avaliação visual das amostras percebeu-se que uma quantidade de solução conseguiu penetrar por sob o verniz, gerando zonas estagnadas com pouca penetração de oxigênio. Assim nos leva a concluir que o próprio verniz exerceu a função de fresta ocasionando as regiões com corrosão acentuada nas amostras.

Inicialmente estas zonas se localizaram nas bordas, como demonstrado na Figura 29 após 24h de teste, região esta realmente mais suscetível à penetração da solução e perda de aderência do verniz, já que as bordas sofreram processo de corte.

As regiões que apresentaram corrosão fora das bordas se devem provavelmente a imperfeições na camada de verniz, as quais permitiram a penetração da solução ocasionando uma região de baixo oxigênio, acelerando assim o processo de corrosão.

Após o processo de limpeza a intensidade da corrosão fica mais evidente como mostra a Figura 36 onde é visível o consumo de material, causando buracos na amostra, em uma das regiões onde houve penetração da solução sob o verniz.

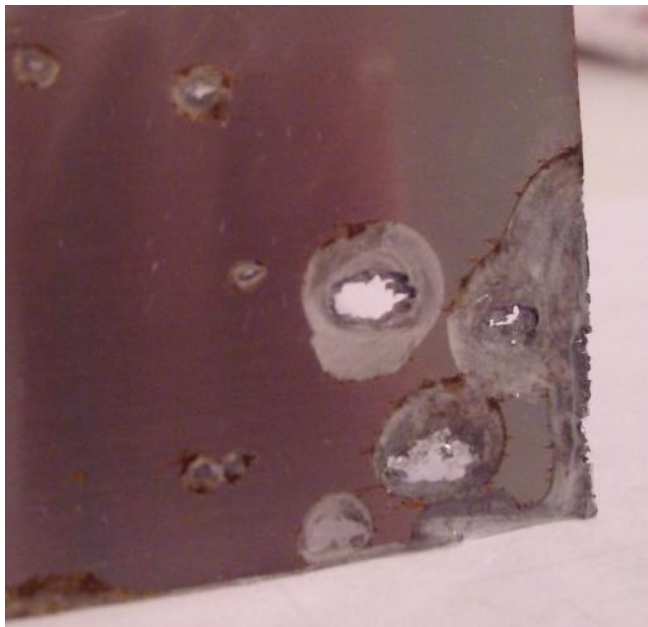


Figura 36. Amostra do aço 430 com verniz ilustrando a severidade da corrosão localizada.

A parte traseira das amostras, onde não havia aplicação de verniz, apresentou corrosão muito similar a das amostras do aço 430 sem verniz.

As Figuras 37 e 38 mostram o aço inox 304 após o ensaio por imersão em cloreto férrico antes de sua limpeza. A Figura 39 mostra uma das amostras após o processo de limpeza.

Percebe-se que a corrosão presente nas amostras ocorreu em alguns pontos da superfície das amostras, caracterizando corrosão localizada por pites. As regiões atacadas foram as localizadas sob a peça plástica, ou sob o calço plástico na parte traseira, os quais efetuavam a frestas nas amostras. O restante da superfície imersa em solução não apresentou corrosão.



Figura 37. Amostras do aço 304 após 60h de imersão.

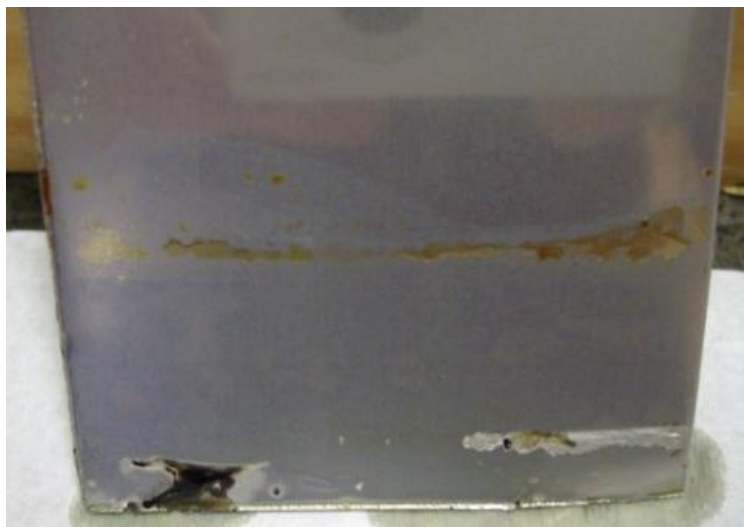


Figura 38. Amostras do aço 304 após 60h de imersão.

A intensidade da corrosão pode ser vista na Figura 39, onde mostra a corrosão localizada em uma das amostras de aço inox 304 após

a limpeza. Nota-se que o consumo de material ocorreu apenas na região inferior sob a peça plástica confirmando a efetividade do teste realizado para simulação de corrosão por frestas.

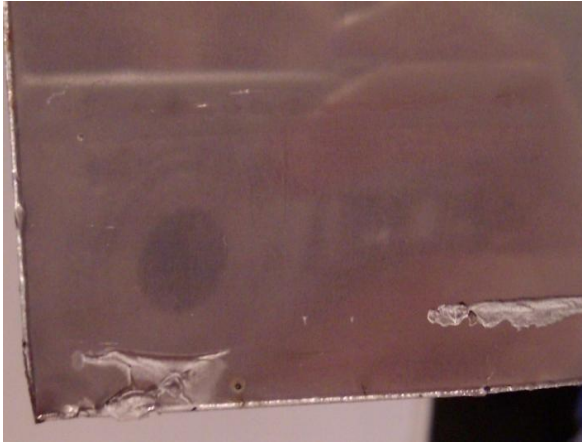


Figura 39. Amostra de aço inox 304 do teste de imersão após a limpeza.

4.1.3. Ensaio de Névoa Salina

As Figuras 40 e 41 mostram as amostras do aço 430 sem verniz submetidas às 240h de névoa salina.



Figura 40. Amostras aço 430 sem verniz após 240h de névoa salina.

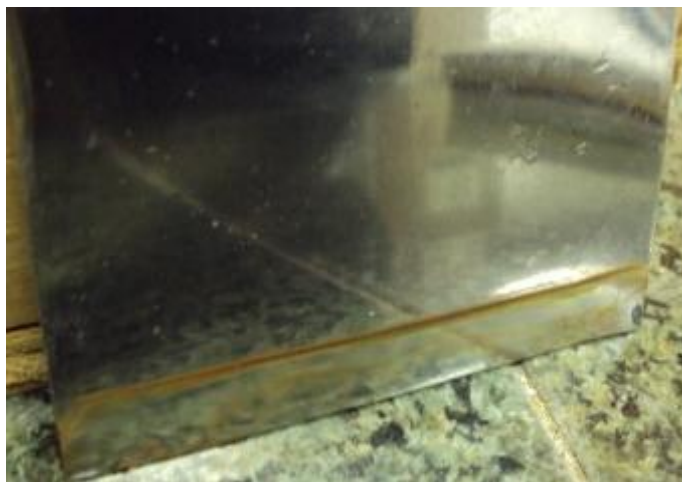


Figura 41. Amostras aço 430 sem verniz após 240h de névoa salina.

Nota-se que a corrosão ocorreu na região de sobreposição entre a chapa e a peça plástica, mais intensamente na borda da mesma.

As amostras do aço 430 com verniz após ensaio de névoa salina podem ser visualizadas nas Figuras 42 e 43. Percebe-se leve corrosão nas regiões de borda da amostra, onde houve uma perda na aderência do verniz expondo o material ao ambiente salino, causando assim a corrosão.



Figura 42. Amostra 1 aço 430 com verniz após 240h de névoa salina.



Figura 43. Amostra 2 aço 430 com verniz após 240h de névoa salina.

A parte traseira da chapa, onde não havia aplicação de verniz o ataque foi mais acentuado, assim como ocorreu nos demais testes. Como não havia proteção física do verniz o cloreto de sódio presente na câmara de névoa salina, penetrou na camada de óxido de cromo do aço inox causando a corrosão. Esta corrosão, demonstrada na Figura 44, ocorreu acentuadamente na região onde houve a simulação da fresta comprovando um ataque mais severo em regiões de baixo oxigênio, como as frestas.



Figura 44. Face traseira da amostra de aço 430 com verniz, onde não havia presença de verniz, após o teste de névoa salina.

Nas Figuras 45 e 46 estão ilustradas as amostras do aço 304 após o término do ensaio de névoa salina. Nota-se que praticamente não há corrosão visível, apenas alguns pontos na interface entre o aço e a peça plástica na região inferior.



Figura 45. Amostra 1 aço 304 após 240h de névoa salina.

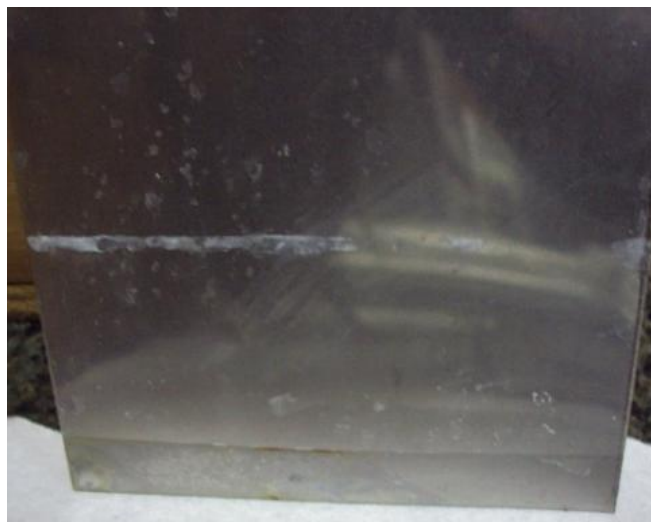


Figura 46. Amostra 2 aço 304 após 240h de névoa salina.

De maneira geral a corrosão encontrada nas amostras dos três materiais no teste de névoa salina foi menos intensa que nos demais testes, além de visualmente diferente, não sendo detectada presença de corrosão por pites.

Os produtos de corrosão do ensaio de névoa salina se apresentaram mais aderentes ao material base dificultando a limpeza das amostras.

4.2. RESULTADOS PERDA DE MASSA

4.2.1. Perda de Massa Teste Cíclico

Um complemento das análises visuais são as medições de perda de massa afim avaliar em quais situações a corrosão ocorreu mais severamente, ou seja, onde houve maior consumo de material.

Na Tabela 04 são mostrados os resultados em valores de perda de massa do ensaio cíclico realizado nos três materiais testados. Os dados de % de perda de massa foram plotados no gráfico ilustrado na Figura 47.

Tabela 04. Perda de massa ensaio cíclico.

Material	Amostra	Cíclico (7 dias)			
		Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Perda de Massa (g)	%
430	Amostra 1	18,1705	18,1634	0,0071	0,039%
	Amostra 2	18,2758	18,2677	0,0081	0,044%
304	Amostra 1	45,2889	45,2859	0,0030	0,007%
	Amostra 2	44,7427	44,7415	0,0012	0,003%
430 + verniz	Amostra 1	26,0524	26,0477	0,0047	0,018%
	Amostra 2	26,0242	26,0152	0,0090	0,034%

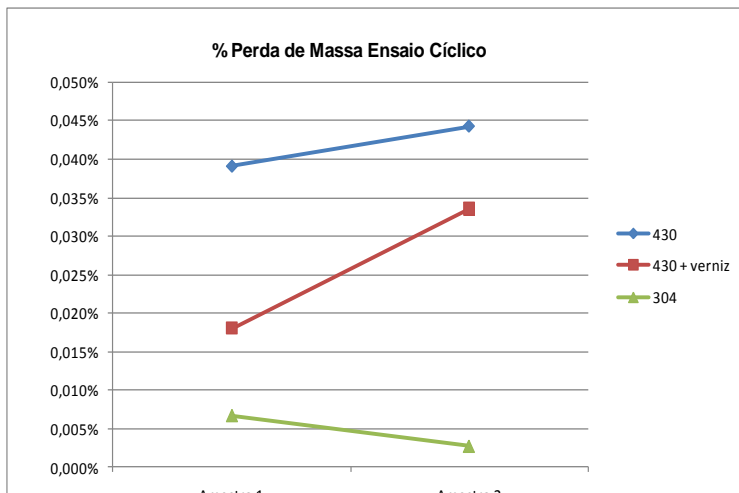


Figura 47. Gráfico perda de massa no ensaio cíclico.

Os resultados de perda de massa obtidos para o ensaio cíclico se mostram semelhantes às análises visuais. O aço 304 apresentou o melhor comportamento com corrosão menos intensa, seguido do aço 430 com verniz e posteriormente o aço 430 sem verniz protetivo.

Nota-se que existe, principalmente para o aço 430 com verniz, uma variação significativa nos resultados entre as duas amostras testadas. Isso se deve ao fato do teste cíclico aplicado ser manual e não através de câmaras fechadas e controladas. As amostras eram borrifadas com a solução de hipoclorito de sódio e expostas a intemperismo natural para o tempo de secagem, portanto as condições climáticas a que as amostras estavam expostas variaram de acordo com o clima do momento. Assim as variações implícitas no teste cíclico são maiores que nos demais testes avaliados.

4.2.2. Perda de Massa Teste por Imersão

Na Tabela 05 estão listados os resultados encontrados de perda de massa no ensaio por imersão nas três ligas estudadas.

Tabela 05. Perda de massa ensaio por imersão.

Material	Amostra	Imersão (60h)			
		Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Perda de Massa (g)	%
430	Amostra 1	21,0109	19,4659	1,545	7,353%
	Amostra 2	21,9700	20,2509	1,7191	7,825%
304	Amostra 1	33,4786	33,1709	0,3077	0,919%
	Amostra 2	34,2434	33,8769	0,3665	1,070%
430 + verniz	Amostra 1	22,0745	20,8681	1,2064	5,465%
	Amostra 2	21,9037	20,5498	1,3539	6,181%

Os valores de % perda de massa no ensaio por imersão foram plotados em um gráfico conforme Figura 48.

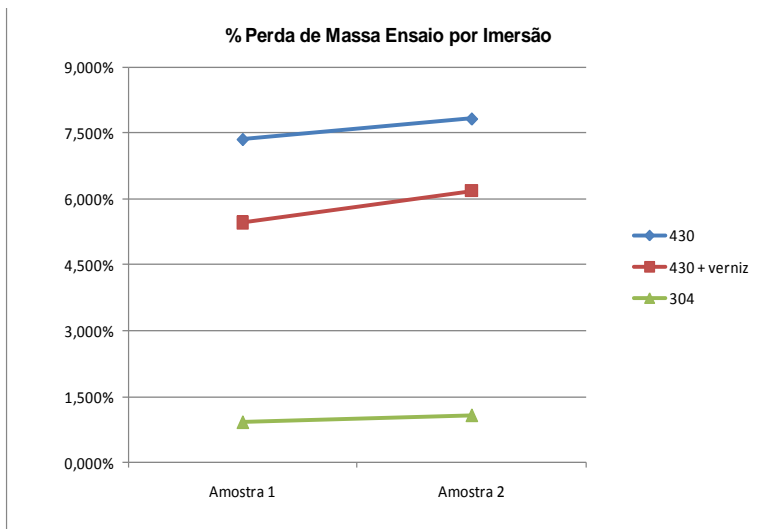


Figura 48. Gráfico perda de massa no ensaio por imersão.

O gráfico da Figura 48 mostra que houve coerência entre a avaliação visual e por perda de massa para o ensaio por imersão. O aço 304 apresentou significativa melhor resistência à corrosão quando comparado aos outros materiais. As amostras do aço 430 com e sem

verniz apresentaram resultados mais próximos, entretanto o aço com a proteção do verniz em uma das faces obteve menor perda de massa.

Os resultados entre amostras apresentaram menor variação que no teste cíclico, sendo os dados das amostras 1 e 2 de cada material muito próximos. Isso se deve ao fato do ambiente a que as amostras estavam expostas ser mais controlado, com menos ruídos causando variações, já que todas as amostras foram submersas em um mesmo tipo de solução nas mesmas condições de temperatura e pressão.

4.2.3. Perda de Massa Teste Névoa Salina

Na Tabela 06 estão listados os valores encontrados de perda de massa no ensaio de névoa salina.

Tabela 06. Perda de massa ensaio de névoa salina.

Material	Amostra	Salt Spray (10 dias)			
		Peso Inicial	Peso final	Perda de Massa	%
430	Amostra 1	11,4097	11,406	0,0037	0,032%
	Amostra 2	12,3307	12,3272	0,0035	0,028%
304	Amostra 1	43,9502	43,9498	0,0004	0,001%
	Amostra 2	43,8706	43,8701	0,0005	0,001%
430 + verniz	Amostra 1	16,8734	16,8679	0,0055	0,033%
	Amostra 2	16,4572	16,4526	0,0046	0,028%

Os valores de % perda de massa no ensaio de névoa salina foram plotados em um gráfico conforme Figura 49.

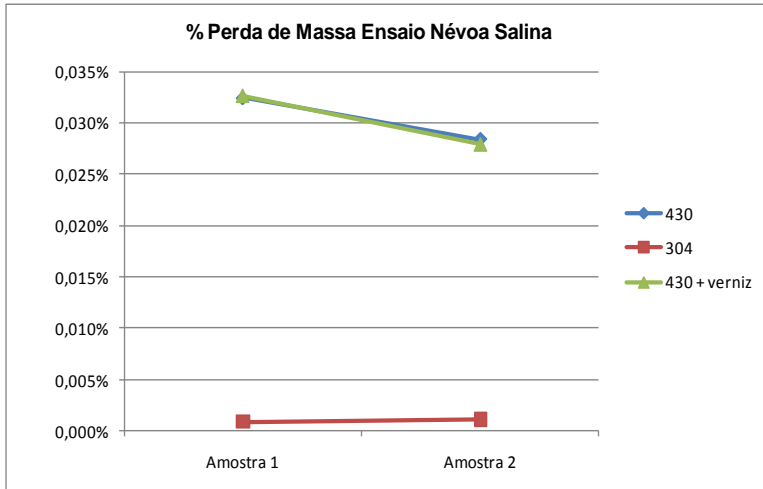


Figura 49. Gráfico % perda de massa no ensaio de névoa salina.

Os resultados de perda de massa das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina apresentaram maior diferenciação quando comparados aos demais ensaios.

O comportamento do aço 304 continuou a se mostrar coerente com a análise visual mostrando uma resistência bem superior aos demais materiais. Entretanto as amostras do aço 430 com e sem verniz apresentaram resultados praticamente iguais não havendo grande diferenciação entre eles. Na prática não foi o que realmente ocorreu, pois o aço com verniz demonstrou uma resistência superior ao sem verniz.

Uma possível explicação é ter ocorrido um ataque mais acentuado nas amostras do aço com verniz na face traseira onde não havia aplicação do verniz. Isso fez com que os resultados da proteção do verniz fossem mascarados, pois a leve corrosão da face com verniz foi compensada pela corrosão mais acentuada na parte traseira, elevando a perda de massa das amostras.

A variação entre as amostras no ensaio de névoa salina foi superior ao ensaio por imersão, mas inferior ao ensaio cíclico. Isso é claramente visualizado, pois a câmara de névoa salina é um ambiente fechado e com condições controladas obtendo, portanto, menor variação

que o teste cíclico. Entretanto sempre há uma pequena diferença na exposição das amostras, uma ficando ligeiramente mais suscetível ao sal que outra. Este efeito deve sempre ser minimizado tendo alguns cuidados na distribuição dos espécimes na câmara.

4.2.4. Comparação entre Metodologias de Ensaio

Para análise comparativa entre as diferentes metodologias de teste foram plotados em um mesmo gráfico os valores de perda de massa do material em cada uma das metodologias avaliadas. Estes gráficos são ilustrados nas Figuras 50, 51 e 52, para os aços 430 sem verniz, 430 com verniz e 304 respectivamente.

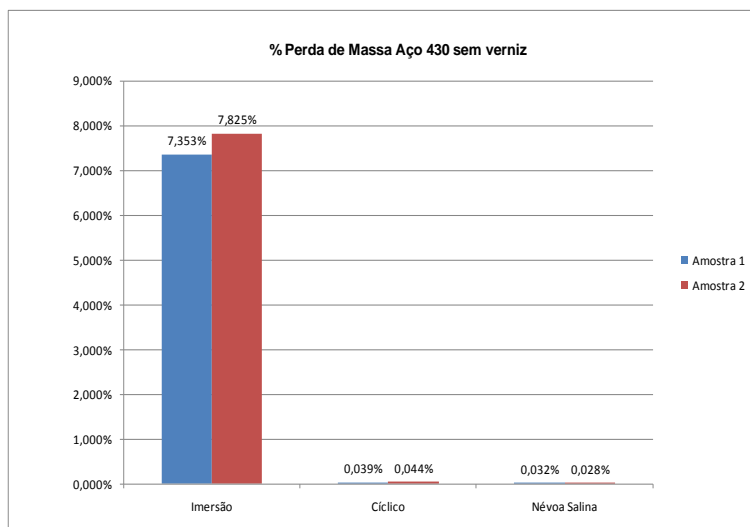


Figura 50. Gráfico perda de massa aço 430 sem verniz nas três metodologias avaliadas.

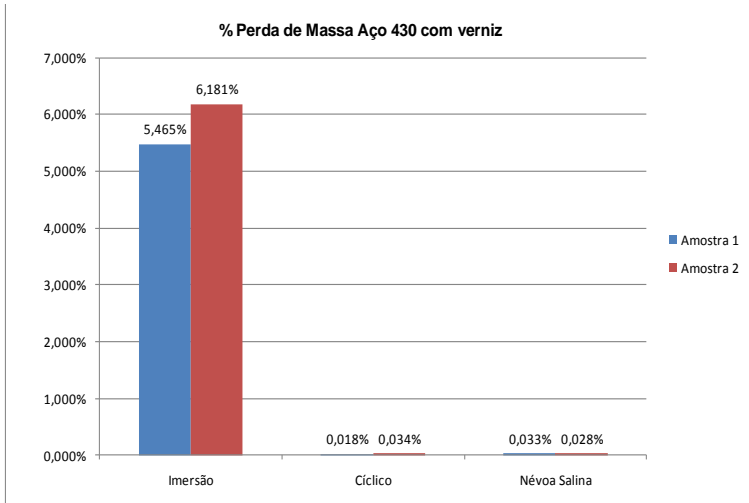


Figura 51. Gráfico perda de massa aço 430 sem verniz nas três metodologias avaliadas.

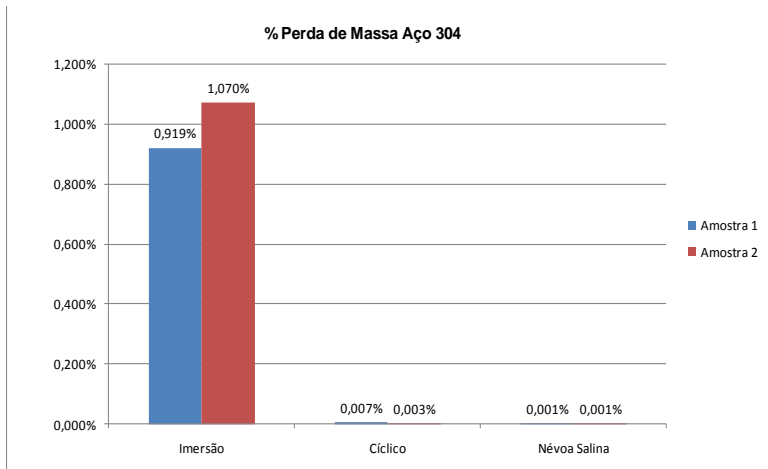


Figura 52. Gráfico perda de massa aço 304 nas três metodologias avaliadas.

Avaliando os três gráficos percebe-se uma discrepância no valor de perda de massa do teste por imersão quando comparado às demais avaliações, cíclica e névoa salina. O teste por imersão se mostrou muito mais agressivo causando uma grande perda de material, ou seja, corrosão muito mais acentuada para os três materiais.

Os ensaios cíclico e de névoa salina se mostraram muito próximos em resultados de perda de massa para os três materiais. Diferente do que ocorreu nas análises visuais onde se constatou diferentes tipos de corrosão presentes em cada ensaio, sendo que no teste cíclico houve uma corrosão mais acentuada por pites e na névoa salina as amostras apresentaram uma corrosão um pouco mais homogênea. Este fato comprova a importância da utilização das duas metodologias em conjunto, avaliação visual e perda de massa, para caracterizar a resistência à corrosão dos diferentes materiais.

4.3. RESULTADOS MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para caracterização via Microscopia Eletrônica de Varredura foram utilizadas amostras do aço AISI 430 com verniz apenas. Para conduzir esta avaliação novas amostras foram submetidas ao ensaio de névoa salina e cíclico, mantendo-se a mesma metodologia de ensaio utilizada nas avaliações anteriores. Não é possível realizar caracterização do produto de corrosão após ensaios de imersão, pois o produto formado é solubilizado pela solução de imersão.

4.3.1. Caracterização Amostras Ensaio Névoa Salina

As Figuras 53 e 54 mostram fotos das regiões das amostras 1 e 2 respectivamente caracterizadas via MEV, vindas do ensaio de névoa salina.

Percebe-se visualmente que a amostra 2 apresentou corrosão mais acentuada que a amostra 1, sendo que em ambas a corrosão se localizou na região interna à peça plástica causadora da fresta. A severidade da corrosão na amostra 2 pode ter ocorrido devido a imperfeições na camada de verniz permitindo a entrada da solução

salina em contato direto com o aço, acelerando o processo de corrosão. Percebe-se também a ocorrência de deslocamento do verniz iniciando na borda das duas amostras.

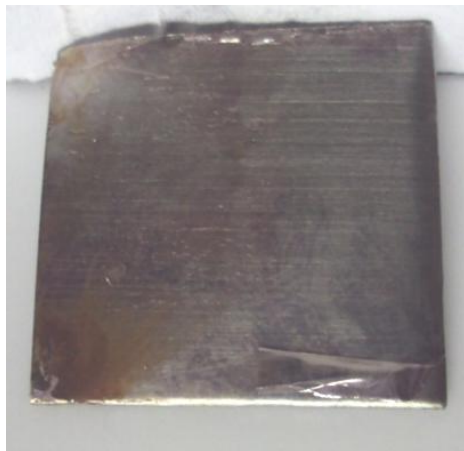


Figura 53. Foto região amostra 1 caracterizada via MEV após ensaio de névoa salina.



Figura 54. Foto região amostra 2 caracterizada via MEV após ensaio de névoa salina.

As análises via MEV referentes às amostras após ensaio de névoa salina são apresentadas nas Figuras 55 e 56, amostra 1 e 2

respectivamente. A caracterização dos produtos presentes na superfície do metal podem ser vistos na Figura 49 e Tabela 07 para a amostra 1 e Figura 50 e Tabela 08 para a amostra 2.

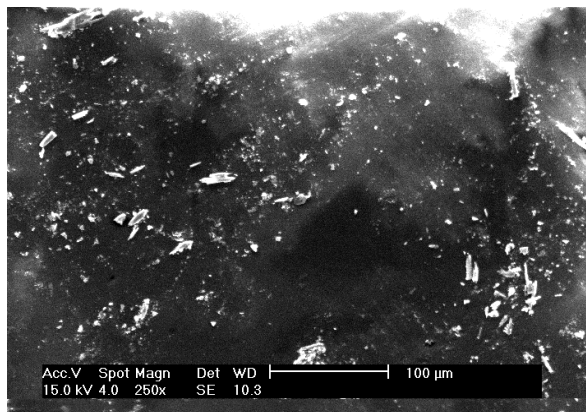


Figura 55. Imagem MEV aço AISI430 com verniz amostra 1 após ensaio de névoa salina.

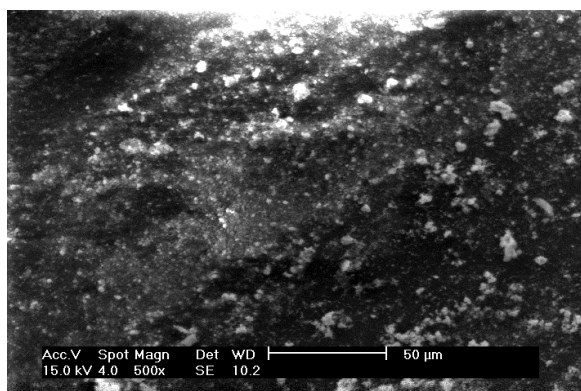


Figura 56. Imagem MEV aço AISI430 com verniz amostra 2 após ensaio de névoa salina.

Analisando a Figura 55 (amostra 1) percebe-se pontos mais claros que podem corresponder a regiões com corrosão, entretanto podem corresponder também a impurezas na superfície da amostra

podendo ter mascarado a avaliação. Na Figura 57, referente à caracterização da amostra 1, percebe-se uma quantidade elevada de Carbono com muito pouco Ferro, Oxigênio e Cloro. O pico referente ao Ouro (Au) foi encontrado em todas as amostras devido à etapa anterior à microscopia, quando as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

Nas Figuras 56, referente à amostra 2, nota-se uma quantidade maior de áreas claras que a amostra 1, ou seja, maior área corroída, estando de acordo com a análise visual das amostras. Através da Figura 58, percebe-se uma grande presença de Oxigênio e Ferro, e pouca quantidade de Carbono e Cromo.

A elevada quantidade de carbono encontrada na amostra 1 se refere ao verniz em sua superfície, sendo este de origem orgânica. O ferro encontrado em pouca quantidade se refere a regiões onde houve danos no verniz deixando o ferro exposto. O oxigênio presente também em pequena quantidade demonstra que houve uma leve corrosão. Isso se comprova pela presença de cloro que conseguiu penetrar na camada de óxido de cromo expondo o metal. Assim conclui-se que a amostra 1 apresentou pouca corrosão com leves danos na camada de verniz superficial. Esta afirmação também pode ser visualizada na Figura 36 onde se percebe pouca área de corrosão na amostra.

A amostra 2 apresentou uma grande quantidade de oxigênio e ferro, ou seja, presença de corrosão. Esta constatação fica evidente com as elevadas quantidades de ferro e oxigênio detectadas e demonstradas na Figura 58 e Tabela 8. A baixa quantidade de carbono identificada sugere danos na camada de verniz, ou seja, nesta região da superfície houve deslocamento do verniz deixando o metal exposto. Foi detectada também presença de cromo sinalizando regiões sem verniz, mas onde não houve ataque do cloro deixando o cromo fazer seu papel de protetor reagindo com o oxigênio formando a camada de óxido de cromo.

Nesta amostra especificamente não foi detectada a presença de cloro, apesar de esperada. Entretanto o fato de ter sido encontrada uma quantidade razoável de corrosão indica que o cloro presente na névoa salina conseguiu penetrar na camada de óxido de cromo nas regiões onde o verniz superficial apresentava imperfeições. A não detecção do cloro pode ter sido devido ao manuseio e armazenamento da amostra, podendo mascarar os resultados.

A constatação realizada anteriormente de que a amostra 2 apresentou corrosão mais acentuada que a amostra 1, observando através de análise visual das amostras após ensaio, foi confirmada pela análise via MEV. A caracterização das amostras comprovaram através da identificação dos compostos químicos, que houve corrosão mais severa na amostra 2 que na amostra 1.

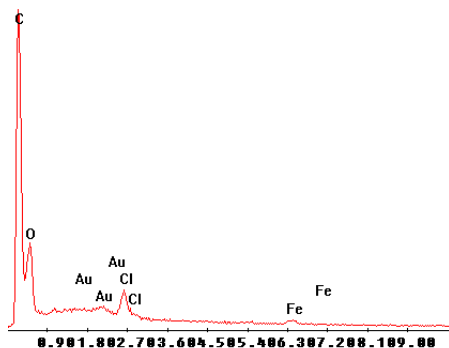


Figura 57. Caracterização elementos químicos presente no aço AISI430 com verniz amostra 1 após ensaio de névoa salina.

Tabela 07. Quantificação elementos via MEV amostra 1 névoa salina

Elemento	Peso %	Área %
C	60,47	70,00
O	31,57	27,43
Cl	4,11	1,61
Fe	3,85	0,96
Total	100	100

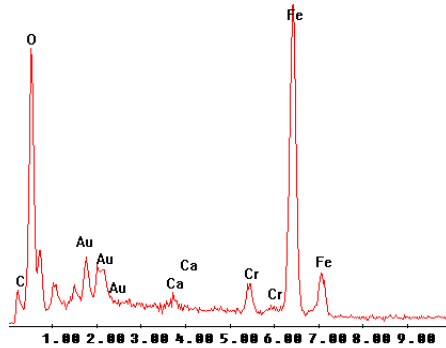


Figura 58. Caracterização elementos químicos presente no aço AISI430 com verniz amostra 2 após ensaio de névoa salina.

Tabela 08. Quantificação elementos via MEV amostra 2 névoa salina

Elemento	Peso %	Área %
Fe	77,52	52,02
O	15,45	36,18
Cr	3,47	2,5
C	2,73	8,52
Ca	0,83	0,78
Total	100	100

4.3.2. Caracterização Amostras Ensaio Cíclico

As Figuras 59 e 60 mostram fotos das regiões das amostras 1 e 2 respectivamente caracterizadas via MEV, vindas do ensaio cíclico.

Realizando a análise visual das amostras percebe-se a ocorrência de corrosão nos dois espécimes, mas sendo apresentadas de formas distintas.

A corrosão da amostra 1 ocorreu de maneira mais acentuada em toda a área do material na região onde havia a peça plástica simulando uma fresta. A corrosão da amostra 2 se mostrou menos acentuada sendo que parte da região oxidada estava sob a peça plástica, e parte acima da

mesma. Analisando com cuidado a amostra 2 nota-se que a corrosão se encontra sob o verniz, levando a crer que a oxidação iniciou na borda, onde houve deslocamento do verniz, e migrou por sob o mesmo em direção à parte superior.

Conforme visto anteriormente em ensaios de imersão o verniz pode agir como uma fresta se o mesmo permitir a penetração de solução agressiva. No caso da amostra 2, submetido ao ensaio cíclico, confirma-se esta hipótese sendo que o verniz agiu como fresta acelerando o processo de corrosão.



Figura 59. Região amostra 1 caracterizada via MEV após ensaio cíclico.

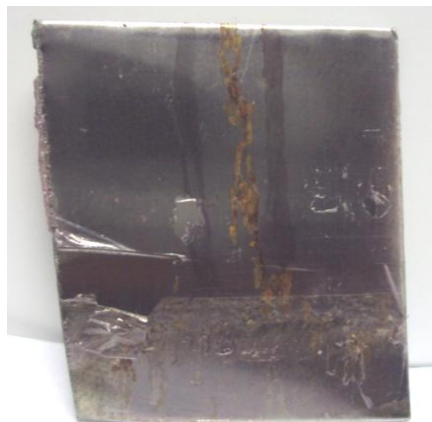


Figura 60. Região amostra 2 caracterizada via MEV após ensaio cíclico.

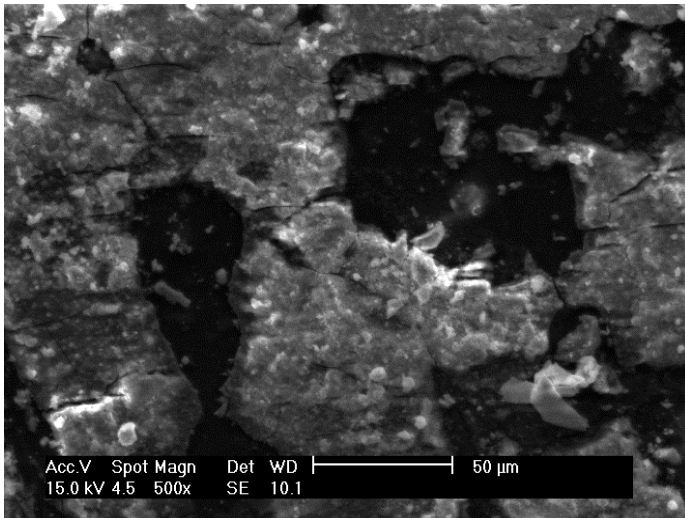


Figura 61. Imagem MEV aço AISI430 com verniz amostra 1 após ensaio cíclico.

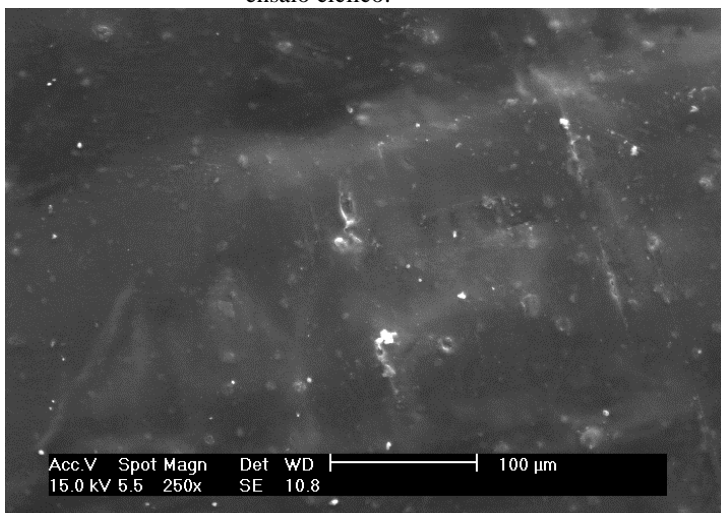


Figura 62. Imagem MEV aço AISI430 com verniz amostra 2 após ensaio cíclico, região 1.

As Figuras 61 e 62 apresentam fotos de regiões superficiais das amostras 1 e 2 após ensaio cíclico. Na Figura 61, correspondente à amostra 1, percebe-se uma grande quantidade de corrosão ilustrada pela área clara da Figura. Isto é comprovado também pela Figura 63 mostrando a caracterização dos elementos presentes, e a Tabela 09 com a quantificação dos mesmos. Percebe-se uma quantidade elevada de oxigênio e ferro caracterizando a presença de corrosão, além de uma grande quantidade de cloro comprovando a eficácia do teste cíclico. Uma quantidade razoável de cromo também foi encontrada correspondendo a regiões onde não houve ataque do cloro.

Um fato interessante pode ser percebido na amostra 2. Pela análise visual percebe-se que existe corrosão sendo esta na forma de linhas, iniciando na borda da amostra. Estas linhas de corrosão não são identificadas pelo MEV, conforme verificado na imagem da Figura 62. Na caracterização e quantificação dos elementos presentes, mostrados na Figura 64 e Tabela 10, é detectada uma quantidade muito pequena do oxigênio e ferro, o que não condiz com a análise visual da amostra que apresenta um alto grau de corrosão. Isso nos confirma a afirmação feita após análise visual de que a corrosão iniciou na borda e migrou por baixo do verniz, portanto não detectada pelo MEV. A não detecção pelo MEV é justificada pelo mesmo identificar apenas elementos na superfície do metal, sendo que nesta região da amostra o verniz estava intacto com a corrosão sob o mesmo. Avaliando com cuidado a Figura 62 percebem-se duas linhas mais claras na horizontal, correspondentes à corrosão por sob o verniz.

Percebem-se, através da identificação dos compostos presentes mostrados nas Figuras 63 e 64 e Tabelas 9 e 10, o elemento Silício (Si). Este componente foi encontrado apenas nas amostras vindas do teste cíclico, sendo que não foram identificados nas amostras após ensaio de névoa salina. Isso se deve à solução de hipoclorito utilizada para os ensaios conter outros elementos em sua composição. Esta análise é de fundamental importância quando da caracterização de falhas ocorridas durante o uso de produtos, sendo essencial para diagnosticar a causa da corrosão, caso tenha ocorrido por produtos químicos ou apenas atmosfera marinha, por exemplo.

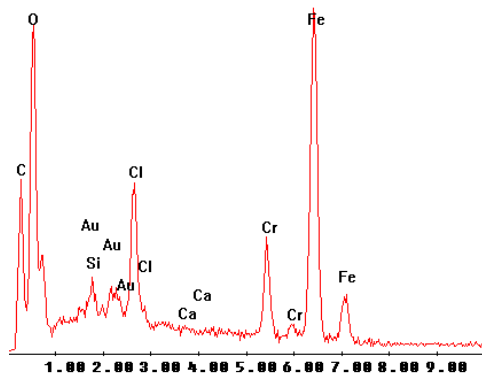


Figura 63. Caracterização elementos químicos presente no aço AISI430 com verniz amostras 1 após ensaio cíclico.

Tabela 09. Quantificação elementos via MEV amostra 1 ensaio cíclico

Elemento	Peso %	Área %
C	12,49	30,58
O	15,92	29,26
Si	1,08	1,13
Cl	5,05	4,18
Ca	0,3	0,22
Cr	8,22	4,65
Fe	56,94	29,97
Total	100	100

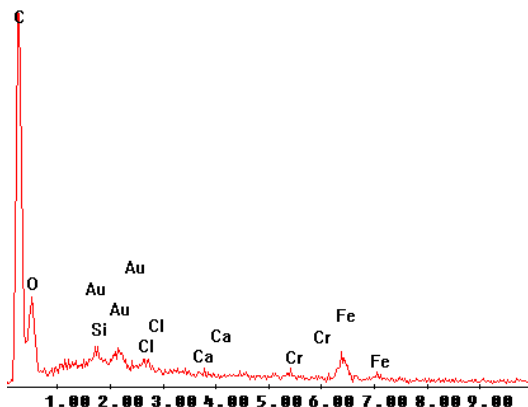


Figura 64. Caracterização elementos químicos presente no aço AISI430 com verniz amostras 2, na região com verniz intacto, após ensaio cíclico.

Tabela 10. Quantificação elementos via MEV amostra 2 ensaio cíclico região com verniz intacto

Elemento	Peso %	Área %
C	56,67	72,04
O	22,46	21,43
Fe	14,74	4,03
Cr	2,26	0,66
Si	1,78	0,97
Cl	1,26	0,54
Ca	0,83	0,31
Total	100	100

5. CONCLUSÕES

Comparação entre metodologias de ensaio:

- As três metodologias de ensaio utilizadas neste trabalho: névoa salina, teste cíclico e imersão, foram eficientes na aceleração do processo de corrosão, entretanto forneceram resultados distintos. Em névoa salina as amostras apresentaram uma corrosão mais homogênea enquanto que nos demais testes as amostras apresentaram corrosão mais localizada na forma de pites e com intensidades bastante diferentes.

- O teste cíclico mostrou ser o teste com resultados mais similares às falhas mais comuns relacionadas à corrosão por frestas encontradas hoje. Isso mostra a efetividade do ensaio cíclico com as etapas de molhamento com produto químico seguido de uma etapa de secagem, apesar de apresentar maior variação nos resultados. O teste de imersão devido à alta agressividade do meio de exposição mostrou resultados mais distantes das falhas usualmente encontradas, assim como o ensaio de névoa salina.

- O teste de imersão mostrou ser muito eficiente na aceleração da corrosão precisando de apenas 24h para já proporcionar diferenciação entre as amostras, assim este tipo de teste é apropriado para quando há necessidade de respostas rápidas.

- As três metodologias podem ser utilizadas para avaliação da corrosão no aço inox, entretanto devem ser conduzidas separadamente cada uma com sua especificação adequada, não sendo aconselhável comparar resultados entre metodologias.

Comparação resistência das diferentes ligas metálicas:

- O aço AISI 304 possui a melhor resistência à corrosão quando comparado ao AISI 430 com e sem verniz. Em todas as metodologias utilizadas o AISI304 apresentou corrosão, entretanto em um menor nível que o AISI430. Isso mostra que se houver um agente causador da

fresta a corrosão irá ocorrer nas duas ligas avaliadas, entretanto ocorrerá primeiro no aço AISI430. Portanto um bom projeto não deve permitir a formação de frestas pois mesmo utilizando uma liga mais resistente a corrosão continuará com probabilidade de ocorrer, mas em um maior tempo.

Influência verniz protetivo:

- Ficou claro no teste de imersão que o verniz pode causar fresta, entretanto esta falha só se manifesta em ambientes onde há uma solução líquida concentrada em contato constante com o material. Portanto devem ser evitados projetos que permitam acúmulo de líquidos em regiões em contato com aço inox, principalmente quando este possui um verniz aplicado em sua superfície.

- O verniz proporcionou uma proteção contra corrosão ficando evidente sua proteção nas metodologias de névoa salina e teste cíclico, onde o material com aplicação do verniz apresentou resultados melhores que o material sem aplicação de verniz. Entretanto em condições onde há acúmulo de líquido em contato com o aço durante um longo período, como simulado no teste por imersão, o verniz pode agir como fresta acelerando o processo de corrosão.

- Deve-se ter cuidado especial com as bordas do material com verniz, pois este possui maior suscetibilidade à perda de aderência nesta região. Ocorrendo a perda da aderência pode haver penetração dos íons agressivos por sob verniz, podendo este novamente funcionar como fresta causando a corrosão.

Caracterização Corrosão:

- A Microscopia Eletrônica de Varredura com o EDS acoplado se mostrou uma tecnologia bastante completa para avaliação dos resultados, pois ela trás informações como a caracterização dos componentes além de fornecer dados de intensidade de corrosão.

- A análise visual mostrou ser importante para caracterização da morfologia do ataque, mas pode apresentar dificuldades em se determinar a intensidade da corrosão. A melhor forma de se comparar intensidade de corrosão é por perda de massa, pois a avaliação é feita considerando toda a amostra testada, ao contrário do MEV onde se utiliza uma superfície pequena da amostra devido a limitações de equipamento.

- As três metodologias de avaliação estudadas apresentaram resultados bastante compatíveis, sendo todas interessantes de serem utilizadas em uma avaliação de corrosão. Dependendo do objetivo final e dos recursos disponíveis pode-se optar por uma ou mais formas de avaliação.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar avaliações utilizando as mesmas metodologias discutidas neste trabalho com ligas de aço inox especiais com maior resistência à corrosão, como o aço AISI439 que apresenta uma maior quantidade de molibdênio em sua composição.

- Incluir para fins comparativos outras formas de proteção superficial além do verniz utilizado neste estudo. Avaliar também o comportamento de outras ligas de aço inox com aplicação desta proteção superficial.

- Realizar experimentos utilizando técnicas de impedância plotando curvas de corrente de corrosão, a fim de comparar seus resultados com as técnicas avaliadas neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gemelli, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização**. Rio de Janeiro, RJ, LTC, 2001.
- [2] Fontana M.G. **Corrosion Engineering**. 3. ed. Singapore, McGraw-Hill, 1987.
- [3] Gentil, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ, LTC, 1996.
- [4] Norma ASTM G48-03. **Standard Test Methods for Pitting Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution**, 2009.
- [5] Norma ASTM G78-01. **Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments**, 2007.
- [6] Norma ASTM G44-99. **Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5% Sodium Chloride Solution**, 2005.
- [7] Norma NBR 8278. **Grandezas e Unidades Aplicadas à Corrosão Uniforme**, 1983.
- [8] Norma NBR 6210. **Preparo, Limpeza e Avaliação da Taxa de Corrosão de Corpos-de-Prova em Ensaios de Corrosão**, 1987.
- [9] Kozlik, A. **Sistemática para Análise de Falha por Corrosão em Componentes Metálicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Materiais) UTFPR, Curitiba, 2007.
- [10] Senatore, M; Finzetto L.; Perea E.; **Estudo Comparativo entre os Aços Inoxidáveis Duplex e os Aços Inoxidáveis AISI 304L/316L**. R. Esc. Minas, Ouro Preto, 60(1): 175-181, jan. mar. 2007.

- [11] Mariano, N. A., et al. **Avaliação da Resistência à Corrosão em Aço Inoxidável Martensítico do tipo Cr-Ni em Meio Marinho Sintético Simulando Atividades em Águas Profundas.** R. Esc. Minas, Ouro Preto, 59(1): 135-139, jan. mar. 2006.
- [12] Falleiros, N. A.; Wolyneec, S. **Correlation between Corrosion Potential and Pitting Potential for AISI 304L Austenitic Stainless Steel in 3.5% NaCl Aqueous Solution.** Materials Research, Vol. 5, No. 1, 77-84, 2002.
- [13] Antunes, R. A.; Costa, J.; Faria, D. L. A. **Characterization of Corrosion Products Formed on Steels in the First Months of Atmospheric Exposure.** Materials Research, Vol. 6, No. 3, 403-408, 2003
- [14] Notícia referente ao aço inox de 5 de janeiro de 2011 disponível em <http://www.caixadaguainox.com.br/noticia>, acessado em maio 2011.
- [15] Terada, M. et al., **Comparison of the Corrosion Resistance of DIN W. Nr. 1.4970 (15%Cr-15%Ni-1.2%Mo-Ti) and ASTM F-138 (17%Cr-13%Ni-2.5%Mo) Austenitic Stainless Steels for Biomedical Applications.** Materials Research, Vol. 9, No. 3, 281-286, 2006.
- [16] Pessôa, P. O. A., **Influência do Consumo de Cimento na Corrosão de Armaduras em Argamassas de Cimento Sujeitas à Carbonatação.** 6º COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos XXII CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão Salvador – Bahia, 2002.
- [17] Freire, K. R. R., **Avaliação do Desempenho de Inibidores de Corrosão em Armaduras de Concreto.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- [18] Ferreira, P. A., et al., **Inibidores de Corrosão para Dutos com Transporte de Derivados: Formas de Avaliação e Critérios.** 6º COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos XXII

CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão Salvador – Bahia, 2002.

[19] Apresentação Aço Inox, ThyssenKrupp North America, 2007.

[20] Apostila Aços Inoxidáveis Noções Básicas, Núcleo Inox disponível em www.nucleoinox.org.br, acessado em setembro de 2008.

[21] Umoru, L.E. Afonja, A.A. and Ademodi, B., **Corrosion Study of AISI 304, AISI 321 and AISI 430 Stainless Steels in a Tar Sand Digester**. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 7, No.4, pp 291-299, 2008.

[22] Notícia referente ao aço inox de 8 de abril de 2011 disponível em <http://www.maisvip.com.br/noticias>, acessado em maio 2011.

[23] Fodra V. L.; **Acabamentos dos Aços Inoxidáveis**, Acesita S.A., 1997.

[24] Vergés, G. R.; **Estudo do Desempenho de Sistemas de Pintura para Materiais das Redes de Distribuição de Energia Elétrica Situadas em regiões Litorâneas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

[25] Carbó, H.M., **Apostila Aço Inoxidável – Aplicações e Especificação**. Núcleo Inox, Acesita, 2001.

[26] Tobecherani, C. T. P., Apostila - Aços Inoxidáveis. Disponível em www.pipesystem.com.br, acessado em setembro de 2009.

[27] Camargo, C. T., **Estudo Comparativo da Corrosão em Ligas Biomédicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Itajubá, Itajubá - MG, 2003.

[28] Cunto, J. C., **Estudo da Resistência a Corrosão de Aços Inoxidáveis para Uso na Parte Fria dos Sistemas de Exaustão de Veículos**. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área da Tecnologia

Nuclear - Materiais) IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

[29] Chagas F.; Ribeiro, J.; Panighel, M.; **Ensaio Cíclicos de Corrosão**. Disponível em www.infosolda.com.br/nucelo/downloads/pu.pdf. Acessado em junho 2010.

[30] Gomes, L. M. F.; **Estudo da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão e Corrosão – Fadiga do Aço API X65 Aspergido Termicamente Utilizado em Componentes OffShore**. Tese (Doutorado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

[31] Souier, T.; Malki, B.; Baroux, B.; **Modeling of Crevice Corrosion of Stainless Steel**.

[32] Kadry, S., Corrosion Analysis of Stainless Steel, European Journal of Scientific Research ISSN 1450-216X Vol.22 No.4, pp.508-516, 2008.

[33] Lister, D. H., **Chapter 5: Crevice Corrosion**, University of New Brunswick, Canada e Chulalongkom University, Tailândia.

[34] Kivisäkk, Ulf H. et al.; **Crevice corrosion testing of Sandvik SAF 2906 and design curves of superduplex stainless steels in seawater representing umbilicals**.

[35] Atlas Specialty Metals, **Pitting and Crevice Corrosion of Stainless Steel**, Tech note nb.2, 2006. Disponível em www.atlasmetals.com.au, acessado em junho 2010.

[36] **Guides to Good Practice in Corrosion Control o Stress Corrosion Cracking**, NPL – National Physical Laboratory, 1982, disponível em www.npl.co.uk, acessado em junho 2010.

[37] **Introducing to Cyclic Corrosion Testing**, Technical Bulletin LF-8144, Q-Panel Lab Products, 1994.

- [38] Assis, S. L., **Estudo Comparativo de Ensaio Acelerados para Simulação da Corrosão Atmosférica**. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- [39] Guthrie, J.; Battat B.; Grethlein, C.; **Accelerated Corrosion Testing**, The AMPTIAC Quarterly, Volume 6, Number 3.
- [40] Stansbury, E. E.; Buchanan, R. A.; **Fundamentals of Electrochemical Corrosion**. ASM International, Ohio, 2000.
- [41] Mittelstadt, F. G., **Avaliação Eletroquímica da Resistência à Corrosão do Aço ABNT 4140 Nitretado**, dissertação.1993.
- [42] Sobra, A. V. C.; Sobral, **Estudo da corrosão em aços inoxidáveis sinterizados com revestimentos polimérico**, tese (doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2000.
- [43] Rogaciano, M. M.; **Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13 Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO₂ e H₂S Presentes em Colunas de Produção de Petróleo**, tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2004.
- [44] Forshee, A. G., **Salt Spray Testing – Problems with and Suggestions for Improving Confidence**, Boeing Commercial Airplane Group Seattle, Wash, 1991.
- [45] Dunham. B. E., **Salt Spray: Are you Comparing Apples to Oranges?** Metal Finishing, Du Bois Chemicals Cincinnati.
- [46] Romanchik, D., **Engineers Say “Salt Spray Test is Bogus”**. Automotives Test Reports – Articles, May 2000.

- [47] Hospadaruk, V. et al., **Paint Failure, Steel Surface Quality and Accelerated Corrosion Testing**, Society of Automotive Engineers, Inc., Março 1978.
- [48] Alvarenga, E. A.; Carneiro, R. A.; Miranda, F. J. F.; **Ensaio de Corrosão para a Indústria Automobilística**, Society of Automotive Engineers, Inc., 2001.
- [49] Alvarenga, E. A. et al; **Mecanismo do Processo Corrosivo em Aços com Revestimentos Metálico e por Pintura Submetidos a Testes de Corrosão**, 7º COTEQ, Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 2003.
- [50] Changa, H. Y.; Parkb, Y. S.; Hwang, W.S.; **Initiation modeling of crevice corrosion in 316L stainless steels**, Journal of Materials Processing Technology 103 (2000) 206-217.
- [51] Whitea, S. P.; Weira, G. J.; Laycoc, N.J.; **Calculating chemical concentrations during the initiation of crevice corrosion**, Corrosion Science 42 (2000) 605-629.
- [52] Heppner, K. L.; Evitts, R. W.; Postlethwaite, J.; **Prediction of the Crevice Corrosion Incubation Period of Passive Metals at Elevated Temperatures: Part II – Model Verification and Simulation**, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 80, 857-864, October 2002.
- [53] Girão, I.F.; Magnabosco, R.; **Caracterização da resistência a corrosão por pite do aço UNS S31803 após soldagem**, Projeto de Pesquisa Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM Departamento Engenharia Mecânica, FEI.
- [54] Informação referente a teste por imersão disponível em www.corrosionlab.com acessado em setembro 2009.
- [55] Aoki, I. V.; **Técnicas de análise de superfícies na caracterização de produtos de corrosão sobre metais**, Resumo Congresso Latino Americano de Corrosão, 2006.

[56] Hamdy A. S.; El-Shenawy, E;El-Bitar, T., **Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behavior of Some Niobium Bearing Stainless Steels in 3.5% NaCl** *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1, 171-180, 2006.

[57] Duarte, L.C., et al., **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**, *Pesquisas em Geociências* 30(2): 3-15, 2003.

[58] Maliska, A. M.; **Microscopia Eletrônica de Varredura**; Apostila Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC.

[59] Informação referente à pilha de Daniell disponível em http://efisica.if.usp.br/eletricidade/basico/pilha/pilha_daniell/, acessado em julho 2011.

[60] Disponível em www.usba.com/catalog/tortuga.htm, acessado em setembro 2011.

[61] Disponível em <http://cathodic--protection.blogspot.com/2009/08/gas-and-microbes-corrosion.html>, acessado em agosto 2011.

[62] Disponível em <http://events.nace.org/library/corrosion/aircraft/galv-exam1.asp>, acessado em agosto 2011.

[63] Disponível em <http://events.nace.org/library/corrosion/Forms/scc.asp>, acessado em agosto 2011.

[64] Sica, Y. C. et al., **Atmospheric Corrosion Performance of Carbon Steel, Galvanized Steel, Aluminum and Copper in the North Brazilian Coast**. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 18, No. 1, 153-166, 2007.

[65] Informação referente ao MEV e EDS disponível em <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>, acessado em dezembro de 2011.

[66] Oiye, L. E., **Microdureza de Fase Sigma em Aço Inoxidável Duplex SAF 2205**. Relatório Final Iniciação Científica, Departamento de Engenharia Mecânica, FEI, 2003.